

ZUR ARYLIERUNG VON λ^3 -PHOSPHORINEN MIT
ARYLDIAZONIUMSALZEN
SYNTHESEN UND EIGENSCHAFTEN VON
1-ARYL- λ^5 -PHOSPHORINEN

INAUGURAL-DISSERTATION

zur

Erlangung des Grades eines Doktors
der Naturwissenschaften
(Dr. rer. nat.)

vorgelegt

dem Fachbereich Chemie
der

Philipps-Universität Marburg/Lahn

von

ORTWIN SCHAFER

aus Mährisch-Trübau

Marburg/Lahn 1973

1974

Druck: Görich & Weiershäuser, Marburg

ZUR ARYLIERUNG VON λ^3 -PHOSPHORINEN MIT
ARYLDIAZONIUMSALZEN
SYNTHESEN UND EIGENSCHAFTEN VON
1-ARYL- λ^5 -PHOSPHORINEN

INAUGURAL-DISSERTATION
zur
Erlangung des Grades eines Doktors
der Naturwissenschaften
(Dr. rer. nat.)

vorgelegt
dem Fachbereich Chemie
der
Philipps-Universität Marburg/Lahn

von

ORTWIN SCHAFFER
aus Mährisch-Trübau

Marburg/Lahn 1973



Von dem Fachbereich Chemie der Philipps-Universität
Marburg/Lahn als Dissertation angenommen
am: 25. 1. 1974

Tag der mündlichen Prüfung: 6.2.1974

Berichterstatter: Prof. Dr. K.Dimroth

Mitberichterstatter: Prof. Dr. G. Maier

Meinen Eltern

in Dankbarkeit

1.	Einleitung	1
2.	Meinen Eltern	2
3.	Meinen Eltern	3
4.	Meinen Eltern	4
5.	Meinen Eltern	5
6.	Meinen Eltern	6
7.	Meinen Eltern	7
8.	Meinen Eltern	8
9.	Meinen Eltern	9
10.	Meinen Eltern	10
11.	Meinen Eltern	11
12.	Meinen Eltern	12
13.	Meinen Eltern	13
14.	Meinen Eltern	14
15.	Meinen Eltern	15
16.	Meinen Eltern	16
17.	Meinen Eltern	17
18.	Meinen Eltern	18
19.	Meinen Eltern	19
20.	Meinen Eltern	20
21.	Meinen Eltern	21
22.	Meinen Eltern	22
23.	Meinen Eltern	23
24.	Meinen Eltern	24
25.	Meinen Eltern	25
26.	Meinen Eltern	26
27.	Meinen Eltern	27
28.	Meinen Eltern	28
29.	Meinen Eltern	29
30.	Meinen Eltern	30
31.	Meinen Eltern	31
32.	Meinen Eltern	32
33.	Meinen Eltern	33
34.	Meinen Eltern	34
35.	Meinen Eltern	35
36.	Meinen Eltern	36
37.	Meinen Eltern	37
38.	Meinen Eltern	38
39.	Meinen Eltern	39
40.	Meinen Eltern	40
41.	Meinen Eltern	41
42.	Meinen Eltern	42
43.	Meinen Eltern	43
44.	Meinen Eltern	44
45.	Meinen Eltern	45
46.	Meinen Eltern	46
47.	Meinen Eltern	47
48.	Meinen Eltern	48
49.	Meinen Eltern	49
50.	Meinen Eltern	50
51.	Meinen Eltern	51
52.	Meinen Eltern	52
53.	Meinen Eltern	53
54.	Meinen Eltern	54
55.	Meinen Eltern	55
56.	Meinen Eltern	56
57.	Meinen Eltern	57
58.	Meinen Eltern	58
59.	Meinen Eltern	59
60.	Meinen Eltern	60
61.	Meinen Eltern	61
62.	Meinen Eltern	62
63.	Meinen Eltern	63
64.	Meinen Eltern	64
65.	Meinen Eltern	65
66.	Meinen Eltern	66
67.	Meinen Eltern	67
68.	Meinen Eltern	68
69.	Meinen Eltern	69
70.	Meinen Eltern	70
71.	Meinen Eltern	71
72.	Meinen Eltern	72
73.	Meinen Eltern	73
74.	Meinen Eltern	74
75.	Meinen Eltern	75
76.	Meinen Eltern	76
77.	Meinen Eltern	77
78.	Meinen Eltern	78
79.	Meinen Eltern	79
80.	Meinen Eltern	80
81.	Meinen Eltern	81
82.	Meinen Eltern	82
83.	Meinen Eltern	83
84.	Meinen Eltern	84
85.	Meinen Eltern	85
86.	Meinen Eltern	86
87.	Meinen Eltern	87
88.	Meinen Eltern	88
89.	Meinen Eltern	89
90.	Meinen Eltern	90
91.	Meinen Eltern	91
92.	Meinen Eltern	92
93.	Meinen Eltern	93
94.	Meinen Eltern	94
95.	Meinen Eltern	95
96.	Meinen Eltern	96
97.	Meinen Eltern	97
98.	Meinen Eltern	98
99.	Meinen Eltern	99
100.	Meinen Eltern	100

Inhaltsverzeichnis

Allgemeiner Teil

Seite

I.	Einleitung	1
II.	Umsetzung von 2.4.6-Triphenyl- λ^3 -phosphorin mit Aryldiazoniumsalzen in Gegenwart von Alkoholen	4
1.	Eigenschaften der 1-Alkoxy-1-aryl-2.4.6-triphenylphosphorine	4
2.	NMR-spektroskopische Konstitutionsermittlung	6
3.	Massenspektroskopische Untersuchung der 1-Alkoxy-1-aryl-2.4.6-triphenylphosphorine	8
4.	UV- und IR-spektroskopische Untersuchungen	9
5.	Reaktion von 2.4.6-Trialkyl-, 2.6-Dialkyl-4-phenyl- und 4-Alkyl-2.6-diphenylphosphorin mit Diazoniumsalzen in Gegenwart von Alkohol	11
6.	Lösungsmiteleinflüsse	13
III.	Umsetzung von 2.4.6-Triphenylphosphorine mit Aryldiazonium-tetrafluoroboraten	14
1.	Eigenschaften der 1-Fluor-1-aryl-2.4.6-triphenylphosphorine	14
2.	NMR-spektroskopische Konstitutionsermittlung	15
3.	Massenspektroskopische Untersuchung des 1-Fluor-1-(p-tolyl)-2.4.5-triphenylphosphorins <u>16</u>	20
4.	UV- und IR-spektroskopische Untersuchungen	21
IV.	Umsetzung von 2.4.6-Triphenylphosphorin mit Diazonium-	22
1.	^1H -NMR-spektroskopische Strukturaufklärung	23
2.	Massenspektroskopische Strukturaufklärung	24
3.	UV- und IR-spektroskopische Untersuchung	25
V.	Reaktion von 2.4.6-Triphenylphosphorin mit Diazoniumsalzen in Gegenwart von Wasser	25
1.	Eigenschaften des 1-(1.2.4.6-Tetraphenylphosphorinyl)-(1)-oxy)-1.2.4.6-tetraphenylphosphorins <u>19</u>	26
2.	^1H -NMR-spektroskopische Untersuchung	26
3.	Massenspektroskopische Strukturaufklärung	26
VI.1.	Zum Mechanismus der Bildung von 1-Alkoxy-1-aryl-2.4.6-triphenylphosphorin	28
2.	Zum Mechanismus der Bildung von 1-Fluor-1-aryl-2.4.6-triphenylphosphorin	31

3. Zum Mechanismus der Reaktion von 2.4.6-Triphenylphosphorin mit Aryldiazonium-tetrafluoroborat in Gegenwart von Thiol
4. Zum Mechanismus der Reaktion von 2.4.6-Triphenylphosphorin mit Aryldiazoniumsalzen in Gegenwart von Wasser

VII. Folgereaktionen des 1-(1.2.4.6-Tetraphenylphosphorinyl)-(1)-oxy)-1.2.4.6-tetraphenylphosphorins 19

1. Umsetzung von 19 mit CH_3OH in Gegenwart von Essigsäure
2. Umsetzung von 19 mit 2.4.6-Trimethylphenol
3. ^1H -NMR-spektroskopische Strukturaufklärung
4. Massenspektroskopische Strukturuntersuchung
5. UV-Daten von 21 im Vergleich 1 und 4
6. Umsetzung von 19 mit Triäthylloxonium-tetrafluoroborat in Gegenwart von Methanol
7. Reaktion von 19 mit Thiolen in Gegenwart von Trifluoressigsäure

VIII. Umsetzung von 19 mit Äthanthiol in Gegenwart von AlCl_3
Eigenschaften und Reaktionen des Phosphinoxids 20

IX. Nebenprodukte bei der Reaktion des 2.4.6-Triphenylphosphorins mit 2-Methyl-4-nitro-benzoldiazonium-tetrafluoroborat und Alkohol

1. ^1H -NMR-spektroskopische Strukturaufklärung
2. Massenspektroskopische Untersuchung der Verbindungen 11 und 23
3. UV-spektroskopische Untersuchung
4. Zum Mechanismus der Arylierung

X. Umsetzung von 4-Phenyl-2.6-di-tert.-butylphosphorin mit 2-Methyl-4-nitro-benzoldiazonium-tetrafluoroborat in Gegenwart von Alkohol

1. ^1H -NMR-spektroskopische Untersuchungen von 24 und 25
2. Massenspektroskopische Strukturaufklärung
3. UV- und IR-spektroskopische Untersuchungen
4. Zur Struktur der Verbindungen 23 und 25

XI. Umsetzung von 4-p-Methoxyphenyl-2.6-di-tert.-butylphosphorin mit 2-Methyl-4-nitro-benzoldiazonium-tetrafluoroborat in Gegenwart von Methanol

1.	^1H -NMR-spektroskopische Untersuchung	58
2.	Massenspektroskopische Untersuchung der Verbindung <u>26</u> und <u>27</u>	60
3.	UV- und IR-spektroskopische Daten	61
4.	Zum Mechanismus der Bildung von <u>25</u>	66
XII.	Umsetzung von 1,1-Dimethoxy-2.4.6-triphenylphosphorin mit 2-Methyl-4-nitro-benzoldiazonium-tetrafluoroborat	62
1.	^1H -NMR-spektroskopische Untersuchung	63
2.	Massenspektroskopische Untersuchung	64
3.	UV- und IR-spektroskopische Daten	65
XIII.	Zusammenfassung	66

Experimenteller Teil

68 - 87

Literaturverzeichnis

88

Hinweise:

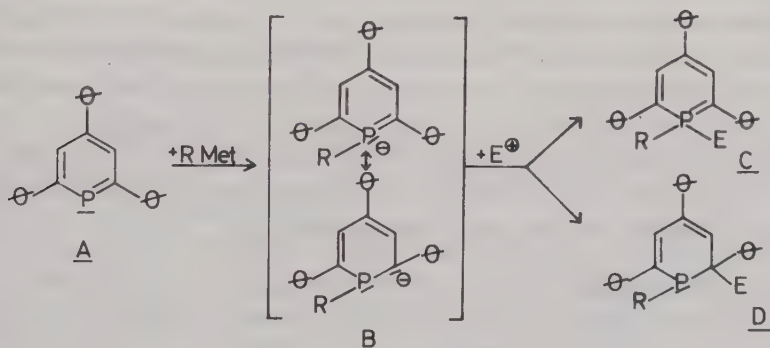
Hochgesetzte arabische Zahlen im Text verweisen auf das Literaturverzeichnis.

Von mir dargestellte Verbindungen sind fortlaufend mit unterstrichenen arabischen Zahlen gekennzeichnet.

Allgemeiner Teil

I. Einleitung

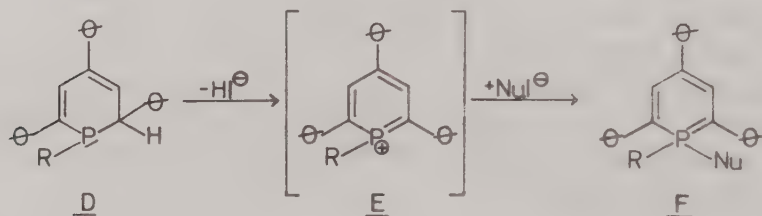
2.4.6-Trisubstituierte λ^3 -Phosphorine reagieren, wie G.Märkl und Mitarbeiter schon 1967 gefunden haben ¹⁾, mit Lithium- oder Magnesium-organischen Verbindungen unter Addition des Alkyl- bzw. Arylrestes an den Phosphor, wobei tiefrote, benzollösliche ambidente Anionen entstehen. Dies sei am Beispiel des hauptsächlich bei diesen Untersuchungen verwendeten 2.4.6-Triphenyl- λ^3 -phosphorins A formuliert:



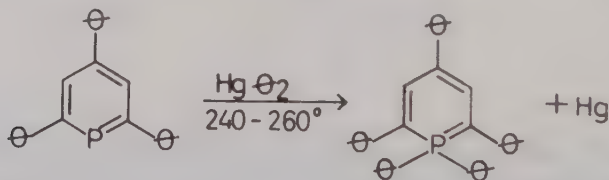
Die Anionen B addieren Elektrophile: Alkyl-Kationen werden je nach Konstitution und Bedingungen entweder an das Phosphoratom unter Bildung von 1.1-Dialkyl- oder 1-Aryl-1-alkyl- λ^5 -phosphorinen C oder an das Kohlenstoffatom 6 unter Bildung ungesättigter cyclischer Phosphine der Konstitution D addiert ($R = \text{Alkyl oder Aryl}$, $E = \text{Alkyl}$), Protonen jedoch stets an das Kohlenstoffatom, so daß nur Phosphine vom Typ D (mit $R = \text{Alkyl oder Aryl}$, $E = H$) gebildet werden.

Läßt man Triphenylcarbenium-tetrafluoroborat auf diese Phosphine einwirken, so entstehen unter Abspaltung eines Hydridions reaktionsfähige Kationen E, die sich mit Nucleophilen wie Alko-

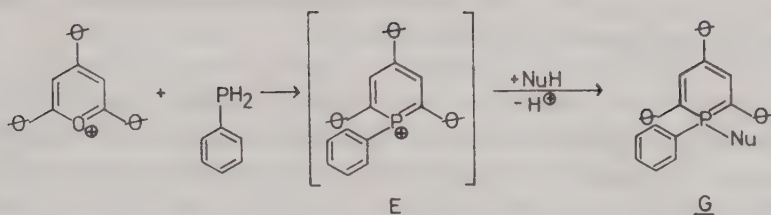
holen, Thiolen oder metallorganischen Verbindungen wie Lithiumphenyl unter Bildung von λ^5 -Phosphorinen F umsetzen, bei denen R ein Alkyl- oder Aryl-, Nu ein Alkoxy-, Alkylmercapto- oder Alkyl- bzw. Aryl-Rest ist ^{2) 3)}.



Weiterhin konnten Märkl und Mitarbeiter ²⁾ auch mit Quecksilberdiphenyl bei hoher Temperatur eine Addition von Arylresten an das Phosphoratom des 2.4.6-Triphenyl- λ^3 -phosphorins erreichen. Der Verlauf dieser Reaktion erinnert an die Synthese von 1.1-Dialkoxy- λ^5 -phosphorinen von Dimroth und Städe ^{4) 5)}, die allerdings unter sehr viel milderen Bedingungen abläuft und für die ein radikalischer Mechanismus angenommen wird.



Als letzte Methode, die zu 1-Aryl-substituierten λ^5 -Phosphorinen führt, sei die Umsetzung von Piryliumsalzen mit Arylphosphin genannt ^{3) 6) 7)}. Auch hier muß man als Zwischenprodukt ein Kation der Struktur E fordern, das dann von Alkoholen oder Thiolen nucleophil unter Bildung von 1-Aryl-1-alkoxy-bzw. 1-Aryl-1-alkylmercapto- λ^5 -phosphorinen G angegriffen wird:



Bis auf das zuletzt genannte verfahren benötigen alle diese Synthesen für 1-Aryl- λ^5 -phosphorine Lithium- oder Magnesium-aryle. Sie sind daher bestimmten Einschränkungen hinsichtlich der am Arylrest befindlichen Substituenten unterworfen, so daß die Zahl der hiernach darstellbaren λ^5 -Phosphorine mit einem Arylrest am Phosphor relativ klein ist.

Die nucleophilen Eigenschaften der λ^3 -Phosphorine sind sehr gering. So verhalten sie sich gegenüber Protonen oder Alkylationen indifferent ^{8) 9)}.

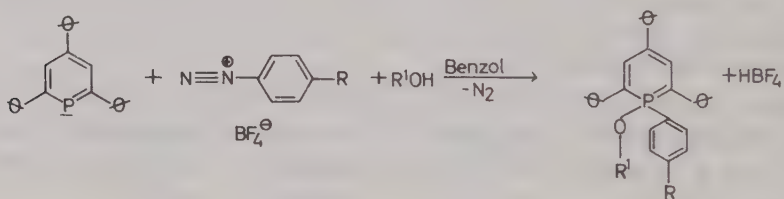
Donatorische Eigenschaften des Phosphorinsystems zeigen sich in der Bildung von σ -Komplexen mit einigen Übergangsmetallen ¹⁰⁾. Auch ein π -Komplex des 2.4.6-Triphenyl- λ^3 -phosphorins ist bekannt ¹¹⁾.

Mit Oxidationsmitteln reagieren λ^3 -Phosphorine sehr leicht unter Abgabe eines Elektrons zum stabilen Radikalkation. Zur weiteren Untersuchung der Reaktion der λ^3 -Phosphorine habe ich versucht, 2.4.6-Triphenyl- λ^3 -phosphorin mit Aryldiazoniumionen in Reaktion zu bringen. Hierbei fand ich, daß in Gegenwart von Alkoholen sehr rasch Stickstoffentwicklung einsetzt und in guter Ausbeute kristallisierte, einheitliche Reaktionsprodukte entstehen. Dieses war der Ausgangspunkt zu der vorliegenden Arbeit.

II. Umsetzung von 2.4.6-Triphenyl- λ^3 -phosphorin mit Aryldiazoniumsalzen in Gegenwart von Alkoholen

Gibt man bei Raumtemperatur äquivalente Mengen 2.4.6-Triphenyl- λ^3 -phosphorin, Aryldiazonium-tetrafluoroborat und Alkohol in Benzol zusammen, so entwickelt sich sofort Stickstoff. Aus der Reaktionslösung läßt sich ein einheitliches kristallines Produkt isolieren. Aufklärung über die Konstitution dieser Verbindungen ergaben spektroskopische Methoden, insbesondere die ^1H - und ^{31}P -NMR-Spektroskopie, wie im folgenden an einigen Beispielen näher ausgeführt wird, sowie die Elementaranalyse. Danach handelt es sich um 1-Alkoxy-1-aryl- λ^5 -phosphorine, die summarisch in folgender Weise entstehen:

Reaktionsschema 1:



Mit dieser Reaktion ist ein neuer variationsreicher Weg zur Darstellung von 1-Alkoxy-1-aryl-2.4.6-triphenylphosphorinen gefunden.

II.1. Eigenschaften der 1-Alkoxy-1-aryl-2.4.6-triphenylphosphorine

Die 1-Alkoxy-1-aryl-2.4.6-triphenylphosphorine sind orangegelbe Verbindungen. Die benzolischen Lösungen fluoreszieren intensiv orange. Nach längerem Stehen verschwindet die Fluoreszenz völlig und aus den nunmehr blaßgelben Lösungen lassen sich farblose kristalline Verbindungen isolieren, deren Struktur je-

doch noch nicht aufgeklärt wurde. Anders verhalten sich die dunkelroten 1-Alkoxy-1-nitrophenyl-2.4.6-triphenylphosphorine, deren nicht fluoreszierende benzolische Lösungen selbst mehrere Tage gegen Luftfeuchtigkeit und Licht stabil sind. Die Löslichkeit der 1-Alkoxy-1-aryl-2.4.6-triphenylphosphorine ist in Benzol gut, in Methanol und Äthanol sehr gering.

Die Protonierung der 1-Alkoxy-1-aryl-2.4.6-triphenylphosphorine ist bereits von G.Märkl³⁾ beschrieben worden. Danach erfolgt z.B. beim 1-Methoxy-1.2.4.6-tetraphenylphosphorin eine Protonierung fast ausschließlich in 2-Stellung zum Gemisch der cis/trans - isomeren Phosphoniumsalze.

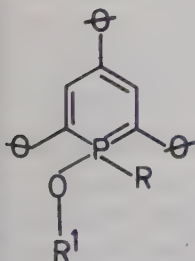
Die von mir gemäß Reaktionsschema 1 mit verschiedenen Alkoholen und Diazoniumsalzen dargestellten 1-Alkoxy-1-aryl-2.4.6-triphenylphosphorine sind in Tabelle I zusammengefaßt.

Tabelle I

Verb.Nr.	R ¹	R	Ausb. %	Fp. °C	Darst. S
<u>1</u>	CH ₃	C ₆ H ₅	47	135-136	70
<u>2</u>	C ₂ H ₅	C ₆ H ₅	48	126-127	70
<u>3</u>	C ₃ H ₇ (n)	C ₆ H ₅	53	123-124	71
<u>4</u>	C ₃ H ₇ (i)	C ₆ H ₅	40	158-160	71
<u>5</u>	CH ₃	p-C ₆ H ₄ -CH ₃	33	121-123	72
<u>6</u>	CH ₃	p-C ₆ H ₄ -OCH ₃	59	147-149	72
<u>7</u>	CH ₃	p-C ₆ H ₄ -Cl	72	159-161	73
<u>8</u>	C ₂ H ₅	p-C ₆ H ₄ -Cl	64	149-151	73
<u>9</u>	C ₆ H ₁₁ +	p-C ₆ H ₄ -OCH ₃	24	171-172	74
<u>10</u>	CH ₃	p-C ₆ H ₄ -NO ₂	58	191-193	74
<u>11</u>	CH ₃	a	70	203-205	82
<u>12</u>	C ₂ H ₅	a	45	198-200	83

+ Cyclohexyl

a 2-Methyl-4-nitrophenyl



An Hand einiger Beispiele aus der Reihe der Verbindungen 1 bis 9 soll die spektroskopische Konstitutionsermittlung aufgezeigt werden. Auf Verbindung 10, 11 bzw. 12 wird unter IX. gesondert eingegangen, da bei deren Bildung eine zusätzliche Reaktion eintritt.

II.2. NMR-spektroskopische Konstitutionsermittlung

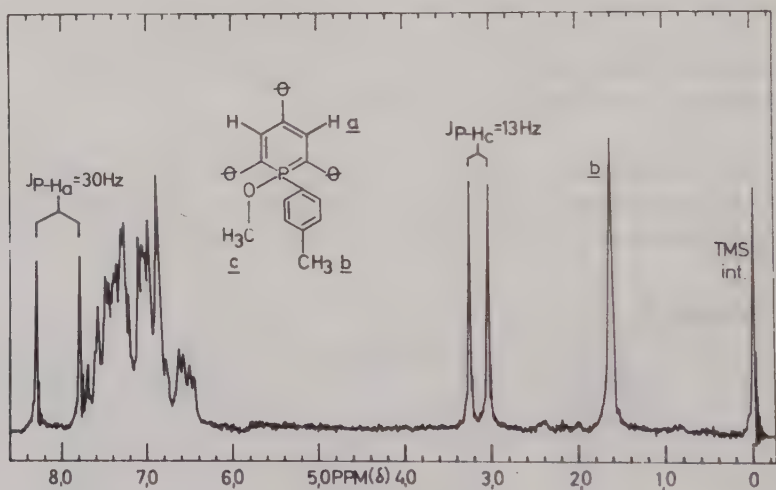


Abb. 1: ^1H -NMR-Spektrum des 1-Methoxy-1-p-tolyl-2,4,6-triphenylphosphorins 5 in d_6 -Benzol

Im ^1H -NMR-Spektrum des 1-Methoxy-1-p-tolyl-2,4,6-triphenylphosphorins 5 (Abb. 1) erscheint neben dem Multiplett der Phenylprotonen bei $\delta = 8.1$ ppm das scharfe Dublett der meta-Protonen des Phosphorinrings, hervorgerufen durch Kopplung der Ringprotonen an C-3 und C-5 mit dem Phosphor. Die Kopplungskonstante von 30 Hz spricht für einen koordinativ vierbindigen Phosphor. Bei Λ^3 -Phosphorinen beträgt die Phosphor-meta-Protonen-Kopplung nur 6 bis 8 Hz.

Die exocyclische Methoxygruppe wird bestätigt durch das Dublett bei $\delta = 3.13$ ppm mit einer POCH-Kopplung von 13 Hz. Die Methylprotonen der Tolyylgruppe erscheinen als Singulett bei $\delta = 1.64$ ppm. In ähnlicher Weise können auch aus den ^1H -NMR-Spektren der übrigen Verbindungen 1 bis 9 eindeutige Schlüsse auf die analogen Konstitutionen gezogen werden. Im einzelnen sind die Daten im experimentellen Teil aufgeführt.

Die ^{31}P -NMR-Spektren wurden in Benzol mit H_3PO_4 als externem Standard aufgenommen. Die chemischen Verschiebungen vergleichbarer Verbindungen sind in Tabelle II aufgeführt.

Tabelle II

<u>Verbindungsnummer</u>	<u>δ (ppm)</u>
<u>1</u>	-36.5
<u>5</u>	-36.6
<u>6</u>	-36.5
<u>7</u>	-36.7
<u>10</u>	-34.8

Die Resonanzsignale der Verbindungen in Tabelle II zeigen den interessanten Befund einer nahezu konstanten Lage, unabhängig von den p-ständigen Substituenten im Arylrest.

Daraus kann auf eine nur relativ geringe elektronische Wechselwirkung der 1-Arylsubstituenten mit dem Phosphorheterocyclus geschlossen werden.

II.3. Massenspektroskopische Untersuchung der 1-Alkoxy-1-aryl-2.4.6-triphenylphosphorine

Abb.2 zeigt das Massenspektrum des 1-Methoxy-1.2.4.6-tetraphenylphosphorins 1.

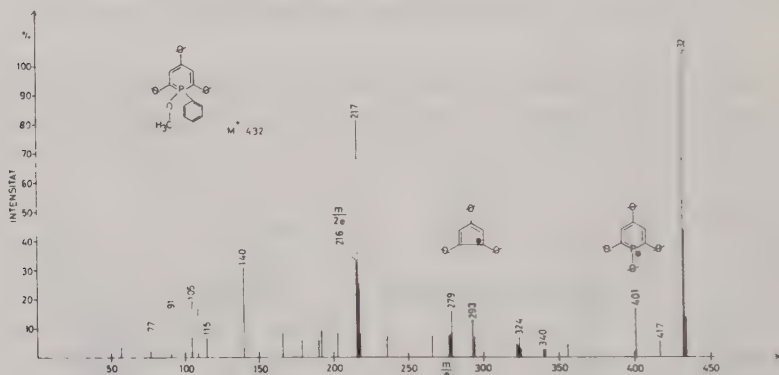


Abb.2: Massenspektrum des 1-Methoxy-1.2.4.6-tetraphenylphosphorins 1 MG 432

Bei $m/e = 432$ findet man als intensivsten peak das Signal des Moleküliions. Eine Zerfallsreihe führt unter Verlust eines Methylradikals zum Fragment mit $m/e = 417$, das unter Abspaltung des Phenylradikals in das Bruchstück 340 übergeht, ein Fragment, das in Alkoxy-substituierten Λ^5 -Phosphorinen häufig zu finden ist. Abspaltung einer PO-Gruppe führt zum bekannten Kation mit $m/e = 293$.

In einer zweiten Zerfallsreihe wird unter Abspaltung eines OCH_3 -Radikals aus dem Moleküliion das 1-Arylphosphorinkation mit $m/e = 401$ gebildet. Der Verlust von P-Ø führt ebenfalls zum Massenpeak $m/e = 293$. Das Moleküliion kann auch unter Verlust eines Phenylrestes zum Fragment $m/e = 356$ führen.

Dies liefert einmal unter Abspaltung der Methoxygruppe das Phosphorinradikalkation mit $m/e = 324$, zum anderen führen Verlust von CH_3 und PO über die Massenzahl 341 zum Peak mit $m/e = 294$.

II.4. UV- und IR-spektroskopische Untersuchungen

Die UV-Daten der 1-Alkoxy-1-aryl-2.4.6-triphenylphosphorine sind in Tabelle III zusammengefaßt. Alle Verbindungen zeigen in Cyclohexan drei breite Maxima, in den Bereichen von 410 bis 430 nm, 310 - 320 nm und 270 bis 280 nm.

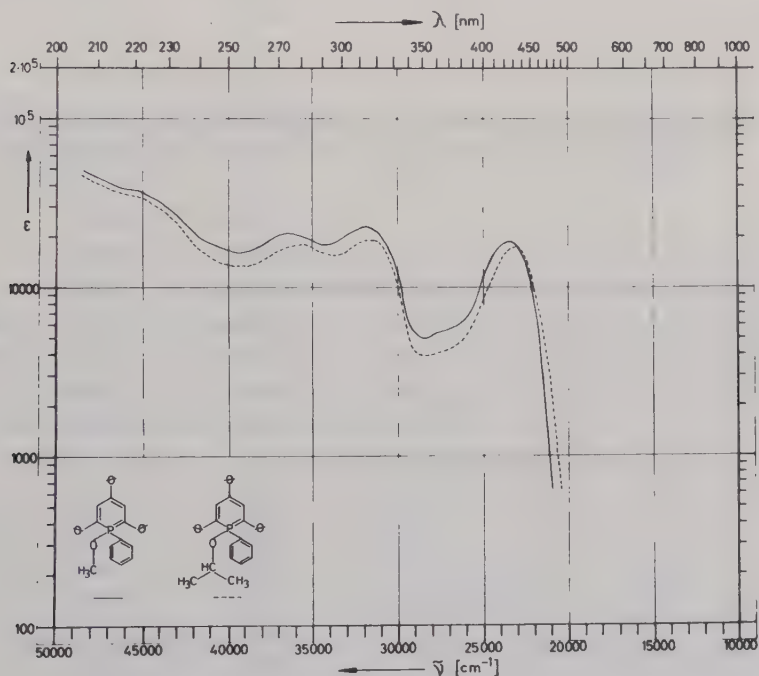


Abb. 3: UV-Spektren der 1-Alkoxy-1-aryl-2.4.6-triphenylphosphorine 1 und 4 in Cyclohexan.

Tabelle II

Verbindungs- Nummer	$\lambda_{\max}$ [nm]	$\epsilon (10^4)$
<u>1</u>	426	1.88
	313	2.25
	273	2.02
	429	1.77
<u>3</u>	316	1.85
	278	1.59
	432	1.77
<u>4</u>	315	1.94
	280	1.80
	425	2.01
<u>5</u>	314	2.32
	275	2.00
	428	1.79
<u>6</u>	316	2.03
	274	1.77
	426	1.58
<u>7</u>	312	1.95
	278	1.83
	428	1.82
<u>8</u>	309	2.24
	279	2.12
	430	1.66
<u>9</u>	318	1.73
	278	1.57
	412	1.70
<u>10</u>	315	2.23
	260	2.14

Die IR-Spektren zeigen neben aromatischen und aliphatischen C-H-Valenzschwingungen um 3000 cm^{-1} , die für λ^5 -Phosphorine charakteristischen fünf intensiven Banden im Bereich von 1400 bis 1600 cm^{-1} . Neben den Absorptionen der funktionellen Gruppen ($-\text{NO}_2$, $-\text{Cl}$) findet man eine für 1-Alkoxyphosphorine typische sehr intensive breite Bande im Bereich von 950 bis 1030 cm^{-1} , die auf Grund von Literaturwerten ¹²⁾ der P-O-C_{aliph.}-Valenzschwingung zuzuordnen ist.

Im folgenden wurde versucht, die Synthese von 1-Alkoxy-1-aryl- λ^5 -phosphorinen auch auf andere λ^3 -Ausgangssphosphorine zu übertragen.

I.5. Reaktion von 2.4.6-Trialkyl-, 2.6-Dialkyl-4-phenyl- und 4-Alkyl-2.6-diphenylphosphorin mit Diazoniumsalzen in Gegenwart von Alkohol

2.4.6-Tri-tert.-butylphosphorin, 2.6-Di-tert.-butyl-4-phenyl- und 4-Methyl-2.6-diphenylphosphorin reagieren analog Reaktionsschema 1 mit Diazoniumsalzen in Gegenwart von Alkoholen unter N_2 -Abspaltung zu den entsprechenden 1-Alkoxy-1-aryl- λ^5 -phosphorinen. Die in Tabelle IV aufgeführten Verbindungen wurden spektroskopisch und elementaranalytisch identifiziert.

Abb. 4 und 5 zeigen die ^1H -NMR-Spektren der Verbindungen 13 und 15.

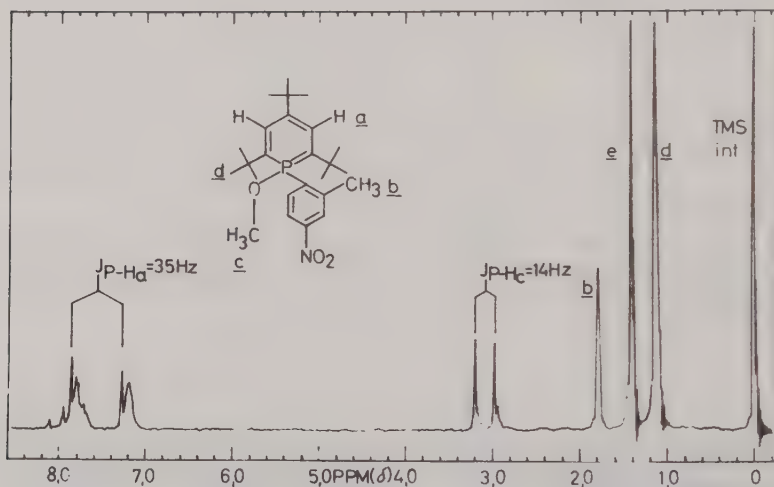


Abb.4: ^1H -NMR-Spektrum des 1-Methoxy-1-(2-methyl-4-nitrophenyl)-2,4,6-tri-tert.-butylphosphorins **13** in d_6 -Benzol

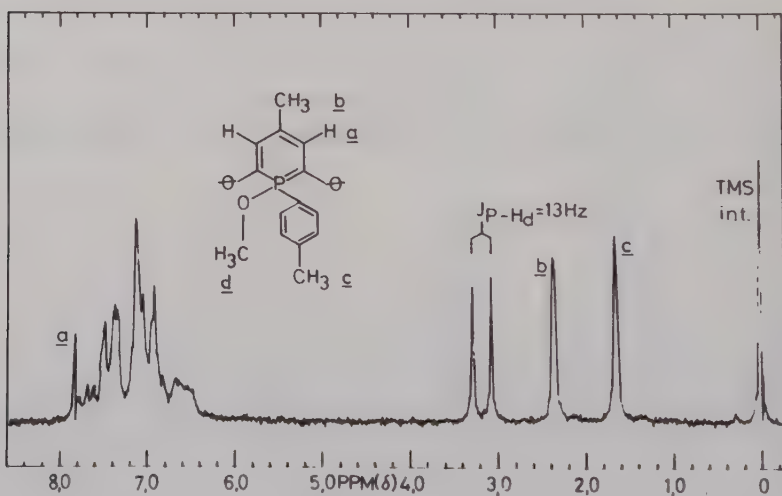
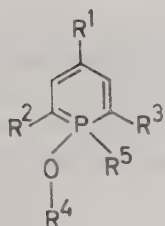


Abb.5: ^1H -NMR-Spektrum des 1-Methoxy-1-(p-tolyl)-4-methyl-2,6-diphenylphosphorins **15** in d_6 -Benzol.

Tabelle IV:



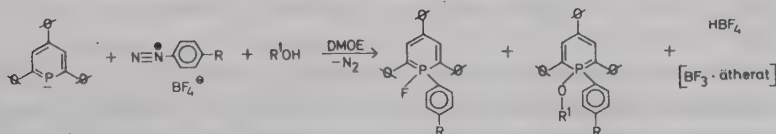
Verb. Nr.	R ₁	R ₂	R ₄	R ₄	R ₅
<u>13</u>	t-C ₄ H ₉	t-C ₄ H ₉	t-C ₄ H ₉	CH ₃	2-Methyl-4-nitrophenyl
<u>14</u>	C ₆ H ₅	t-C ₄ H ₉	t-C ₄ H ₉	CH ₃	C ₆ H ₅
<u>15</u>	CH ₃	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	CH ₃	p-Tolyl

6. Lösungsmiteleinflüsse

Weiterhin wurde der Einfluß des Lösungsmittels auf die Arylierungsreaktion der λ^3 -Phosphorine mit Aryldiazoniumsalzen in Gegenwart von Alkohol untersucht.

Gibt man bei Raumtemperatur in Dimethoxyäthan molare Mengen von 2,4,6-Triphenylphosphorin, Aryldiazonium-tetrafluorborat und Alkohol zusammen, so erhält man unter N₂-Entwicklung neben 1-Alkoxy-1-aryl-2,4,6-triphenylphosphorin etwa gleich viel einer zweiten gut kristallisierenden Verbindung, die als 1-Fluor-1-aryl-2,4,6-triphenylphosphorin identifiziert werden konnte. Mit einem Alkoholüberschuß vergrößert sich der Anteil an 1-Alkoxy- λ^5 -phosphorin.

Reaktionsschema 2:

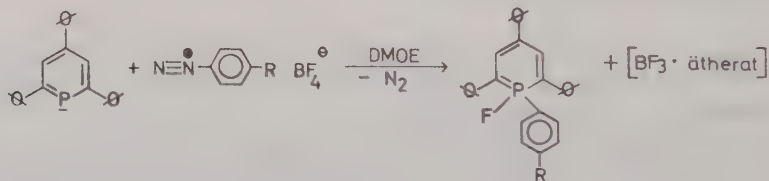


Die überraschende Bildung des 1-Fluor-1-aryl- λ^5 -phosphorins gab Veranlassung, das Verhalten der λ^3 -Phosphorine gegenüber Aryldiazonium-tetrafluorboraten in Abwesenheit von Alkohol zu untersuchen.

III. Umsetzung von 2.4.6-Triphenylphosphorin mit Aryldiazonium-tetrafluoroboraten

Setzt man 2.4.6-Triphenylphosphorin in polaren Lösungsmitteln wie Acetonitril, oder besser Dimethoxyäthan, mit der äquimolaren Menge Aryldiazonium-tetrafluoroborat um, so erhält man in überraschend glatter Reaktion unter N_2 -Entwicklung 1-Fluor-1-aryl-2.4.6-triphenylphosphorine.

Reaktionsschema 3:



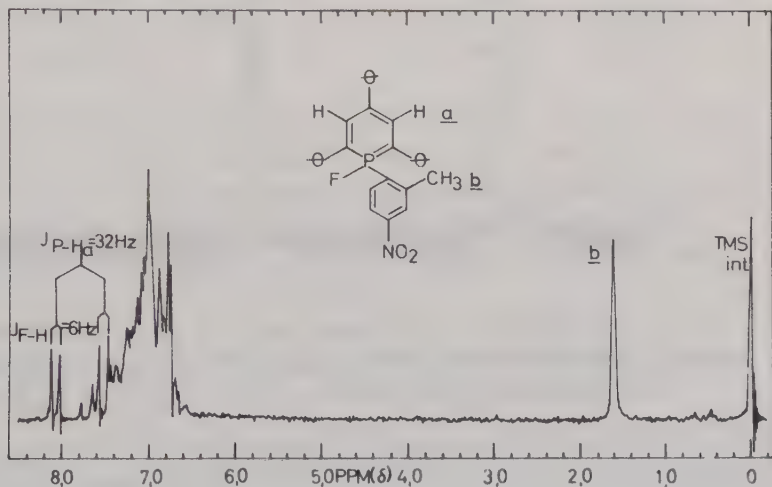
Nach dieser Reaktionsfolge habe ich 1-Fluor-1-(p-tolyl)-16 und 1-Fluor-1-(2-methyl-4-nitrophenyl)-2.4.6-triphenylphosphorin 17 dargestellt.

III.1. Eigenschaften der 1-Fluor-1-aryl-2.4.6-triphenylphosphorine

16 ist eine gelbe, 17 eine braunrote kristalline Verbindung. Beide sind in Benzol gut, in Methanol, Äthanol und 17 in Acetonitril schlecht löslich. Ihre Lösungen sind gegenüber Sauerstoff und Wasser unempfindlich; es handelt sich also um relativ beständige Verbindungen. Hierfür dürfte die Bindungsenergie der Phosphor-Fluor-Bindung mit 117 kcal/Mol verantwortlich sein, welche in der Größenordnung der Phosphor-Sauerstoff-Doppelbindung mit 127 kcal/Mol liegt ¹⁵⁾.

III.2. NMR-spektroskopische Konstitutionsermittlung

Außer durch Elementaranalyse läßt sich die Konstitution dieser neuen Verbindungsklasse auch spektroskopisch belegen.



Abt. 6: ^1H -NMR-Spektrum des 1-Fluor-1-(2-methyl-4-nitrophenyl)-2,4,6-triphenylphosphorins **17** in d_6 -Benzol

Das für λ^5 -Phosphorine charakteristische Dublett der meta-Protonen **a** bei 7.78 ppm mit $J_{\text{P-H}_a} = 32 \text{ Hz}$ ist durch Kopplung mit dem Fluor mit einer Kopplungskonstanten $J_{\text{F-H}_a} = 6 \text{ Hz}$ aufgespalten. Ein Vergleich mit den ^1H -NMR-Spektren der 1-Fluor-1-dialkylamino-2,4,6-triphenylphosphorine ¹⁶⁾ ¹⁷⁾ spricht für einen koordinativ vierbindigen Phosphor mit einer exocyclischen P-F-Bindung. Das Singulett bei $\delta = 1.6 \text{ ppm}$ wird den Protonen der Methylgruppe **b** zugeordnet. Das ^1H -NMR-Spektrum der Verbindung **16** ist ähnlich; ihre Daten sind im experimentellen Teil aufgeführt.

Die ^{31}P -Spektren der 1-Fluor-1-aryl-phosphorine wurden in Benzol mit 85%-iger H_3PO_4 als externem Standard gemessen.

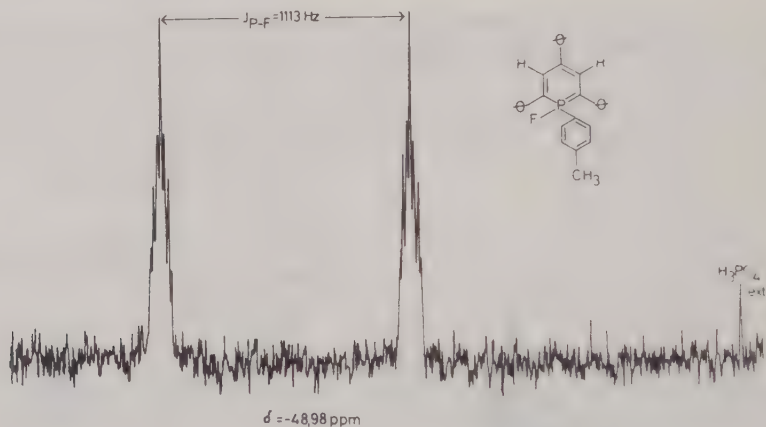


Abb.7: ^{31}P -Spektrum des 1-Fluor-1-(p-tolyl)-2,4,6-triphenylphosphorins 16 in Benzol

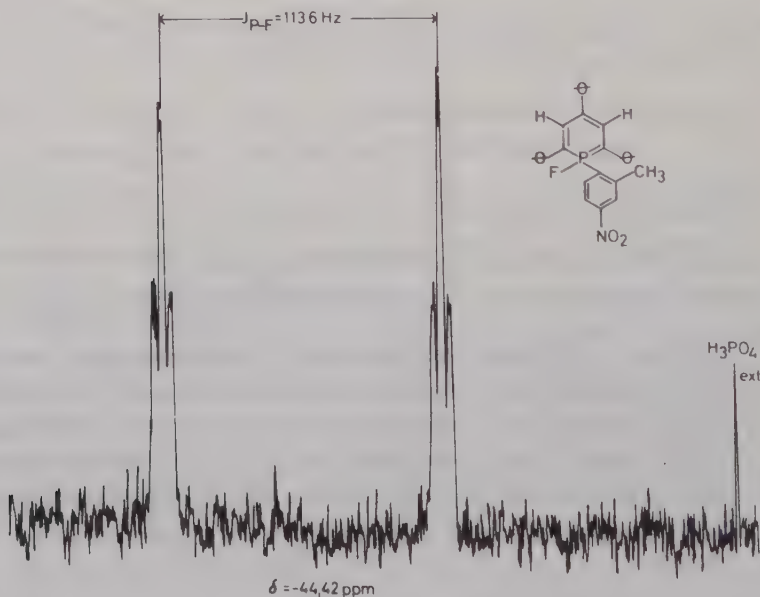


Abb.8: ^{31}P -Spektrum des 1-Fluor-1-(2-methyl-4-nitrophenyl)-2,4,6-triphenylphosphorins 17 in Benzol

Das Phosphorresonanzsignal von 17 liegt bei $-44,4$ ppm (Abb.8). Es ist durch Kopplung mit dem Fluor (Kernspin $1/2$) zu einem Dublett mit einer Kopplungskonstanten $J_{P-F} = 1136$ Hz aufgespalten. Jedes Signal dieses Dubletts wird zunächst durch die Kopplung des Phosphors mit den 3.5-Ringprotonen zu einem Triplet mit einer Kopplungskonstanten von etwa 35 Hz aufgespalten. Offenbar koppelt das o-H-Atom des 1-Arylrestes mit dem Phosphor und spaltet dann jede der drei Linien noch zu einem Dublett auf.

Für 16 (Abb.7) erwartet man danach ein 9-Linienspektrum. Wieder spalten die 3.5-Protonen zu einem Triplet auf. Die beiden Protonen in 2 - und 6 - Stellung am 1-Arylkern spalten jede der drei Linien erneut zu einem Triplet auf. Tatsächlich findet man bedingt durch Überlagerung ein Spektrum mit sieben Linien.

In der Literatur findet man für koordinativ vierbindige Phosphorverbindungen z.B. im Diphenylfluorphosphinoxid eine chemische Verschiebung von $\delta = -40.0$ ppm und $J_{P-F} = 1020$ Hz ¹⁸⁾.

In der Reihe der λ^5 -Phosphorine ist ein deutlicher Gang der δ -Werte in Abhängigkeit von den 1-Substituenten festzustellen (Tabelle V). Gegenüber 16 und 17 zeigt das von H.Kanter ¹⁶⁾ ¹⁷⁾ dargestellte 1-Fluor-1-dimethylamino-2.4.6-triphenylphosphorin mit $\delta = -58,3$ ppm und $J_{P-F} = 1035$ Hz eine chemische Verschiebung bei tieferem Feld. Offenbar wird durch die beiden elektro-negativen 1-Substituenten (F,N) der Phosphor stärker entschirmt als bei den 1-Fluor-1-aryl-phosphorinen. Die chemischen Verschiebungen der 1-Alkoxy-1-aryl-2.4.6-triphenylphosphorine (s. S. 7) liegen im Bereich von -34 bis -37 ppm. Ersatz des Fluors durch den weniger elektronegativen Sauerstoff vergrößert die Abschirmung des Phosphors und man erhält das Resonanzsignal bei höheren Feldstärken. Die chemische Verschiebung von $\delta = + 6,5$ ppm beim 1-Methyl-1-phenyl-2.4.6-triphenylphosphorin spricht für eine starke Abschirmung des Phosphors durch den +I-Effekt der Methylgruppe. Die aufgeführten δ -Werte der Tricyclophosphazene zeigen ebenfalls eine deutliche Abhängigkeit von der Elektronegativität der exocyclisch am Phosphor gebundenen Atome.

In Tabelle V werden die chemischen Verschiebungen von 16 und 17 zusammen mit denen anderer Verbindungsklassen aufgeführt .

Tabelle V:

Verbindung	δ (ppm) in Benzol	Lit.
1.1-Dimethoxy-2.4.6-TPP	- 65,2	4)
1.1-Diäthoxy-2.4.6-TPP	- 59,3	4)
1.1-Diisopropoxy-2.4.6-TPP	- 55,7	4)
1-Fluor-1-dimethylamino-2.4.6-TPP	- 58,3	16) 17)
<u>16</u>	- 48,9	-
<u>17</u>	- 44,4	-
1.1-Bis-dimethylamino-2.4.6-TPP	- 42,5	21)
<u>5</u>	- 36,6	-
1-Phenyl-1-methyl-2.4.6-TPP	+ 6,5	19)
OP(C ₆ H ₅) ₂ F	- 40,0	18)
N ₃ P _{α} 2(N(CH ₃) ₂) ₄ P _{β} (OCH ₃) ₂	$\alpha = + 38,0$	20)
	$\beta = + 20,1$	
N ₃ P _{α} 2(N(CH ₃) ₂) ₄ P _{β} (OCH ₃)N(CH ₃) ₂	$\alpha = + 38,2$	20)
	$\beta = + 29,6$	

Die ^{19}F -NMR-Spektren wurden in Benzol mit internem Standard CFCl_3 aufgenommen.

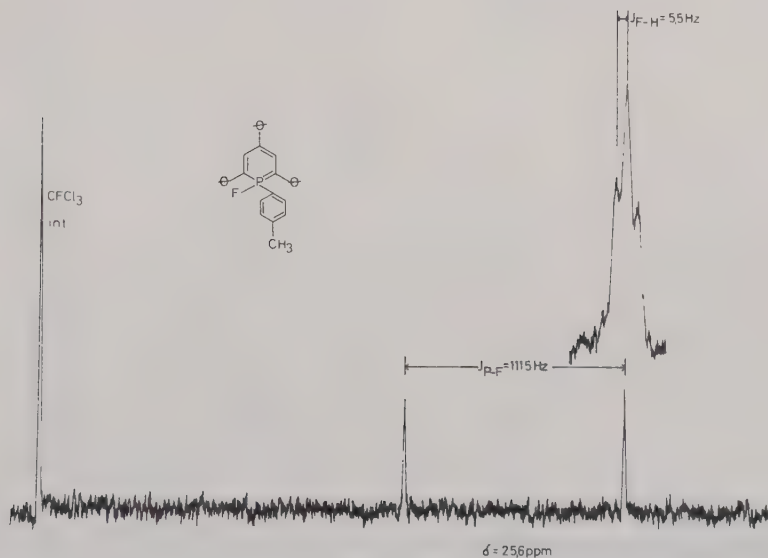


Abb.9: ^{19}F -NMR-Spektrum des 1-Fluor-1-(p-tolyl)-2.4.6-triphenylphosphorins 16 in Benzol

Das Fluorsignal bei $\delta = 25.6 \text{ ppm}$ ist durch Kopplung mit dem Phosphor zu einem Dublett mit $J_{\text{F-P}} = 1115 \text{ Hz}$ aufgespalten.

Jedes dieser Signale sollte durch Kopplung mit den 3.5-Protonen zu einem Triplet aufgespalten sein. Nur bei Verbindung 16 (Abb.9) gelang die Auflösung zu einem Triplet mit einer Kopplungskonstanten von 5.5 Hz .

II.3. Massenspektroskopische Untersuchung des 1-Fluor-1-(p-tolyl)-2.4.6-triphenylphosphorins 16

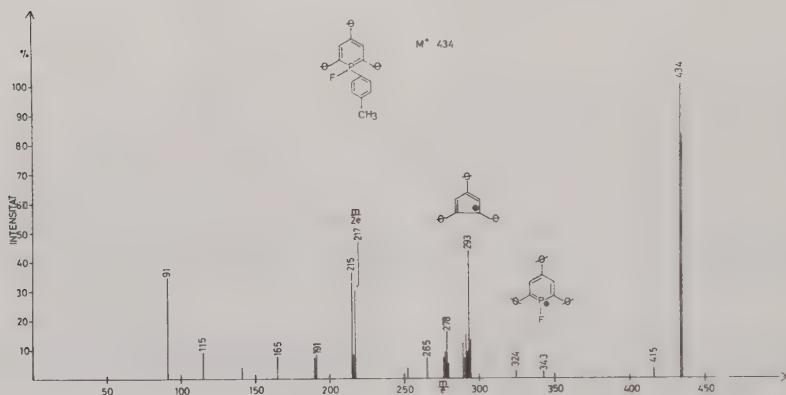


Abb.10: Massenspektrum des 1-Fluor-1-(p-tolyl)-2.4.6-triphenylphosphorins 16 MG 434

Für das 1-Fluor-1-(p-tolyl)-2.4.6-triphenylphosphorin 16 findet man erwartungsgemäß im Spektrum bei m/e = 434 einen intensiven Molekülionenpeak. Der Zerfall des ionisierten Moleküls erfolgt unter Abspaltung der TolyIgruppe zum Bruchstück m/e = 343. Verlust von PF liefert den Fünfring mit m/e = 293, ein Fragment, das von Massenspektren anderer 1.1-disubstituierter λ⁵-Phosphorine bekannt ist. Das doppelt geladene Molekülion erscheint bei der Massenzahl 217.

II.4. UV- und IR-spektroskopische Untersuchungen

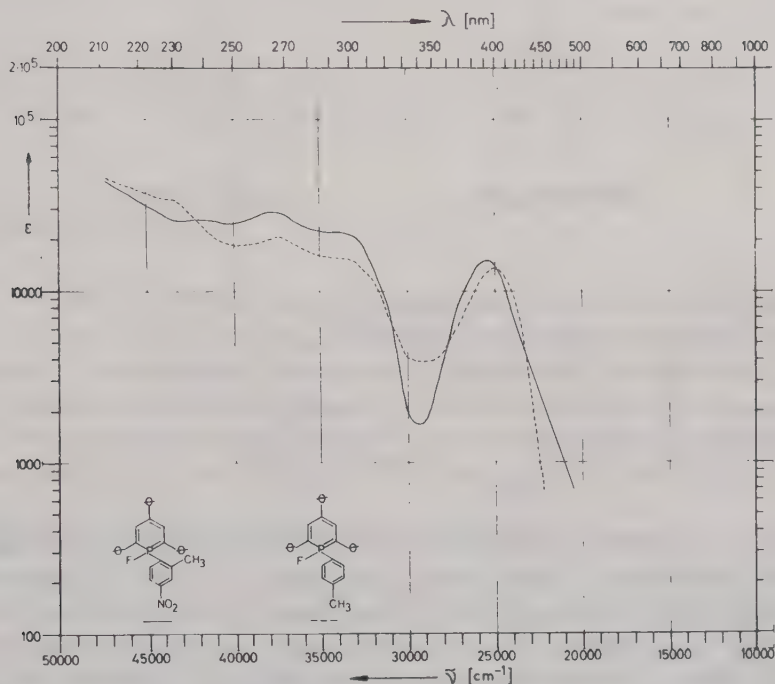
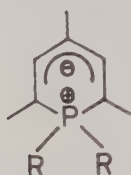


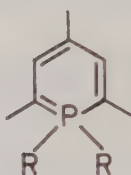
Abb.11: UV-Spektren der 1-Fluor-1-aryl-2,4,6-triphenylphosphorine 16 und 17 in Cyclohexan

In Cyclohexan liegen die Absorptionen von 16 und 17 bei 399 und 391 nm. Die von H.Kanter^{16) 17)} für 1-Fluor-1-dialkyl-amino-2,4,6-triphenylphosphorine angegebene Absorption von 390 nm in Aceton steht mit den Werten von 16 und 17 gut in Einklang. Die hypsochrome Verschiebung um ca. 10-40 nm im Vergleich zu 1-Alkoxy-1-aryl-2,4,6-triphenylphosphorinen (s.S. 10) bestätigt die Überlegung von W.Städe⁴⁾, nach der die längstwellige Absorption in Λ^5 -Phosphorinen mit zunehmendem -I-Effekt der 1-Substituenten hypsochrom verschoben wird. Λ^5 -Phosphorine lassen sich formal als cyclische Ylide (Grenzform I) oder als cyclische, konjugierte Moleküle mit Phosphor-

Kohlenstoff d π - p π - Bindungen (Grenzform II) auffassen.



GRENZFORM I



GRENZFORM II

Substituenten R mit stark negativem I-Effekt werden Grenzform II mit größerem Doppelbindungsanteil begünstigen.

Substituenten mit +I-Effekt werden am Grundzustand I begünstigen und damit längerwellige Absorption hervorrufen. Die von G.Märkl¹⁾ dargestellten 1.1-Diaryl- und 1.1-Dialkyl- λ^5 -phosphorine mit $\lambda_{\max}$ ca. 520 nm passen gut in dieses Bild.

Die IR-Spektren zeigen bei 3000 cm^{-1} die aromatischen und aliphatischen C-H-Valenzschwingungen. Die für λ^5 -Phosphorine charakteristischen fünf starken Banden im Bereich von 1400 bis 1600 cm^{-1} werden auch bei Verbindung 16 und 17 gefunden.

17 zeigt die für konjugierte Nitrogruppen typischen beiden Banden bei 1340 und 1520 cm^{-1} . Beide Banden entstehen durch asymmetrische Valenzschwingungen der NO-Bindungen. Eine P-F-Valenzschwingung ist weder bei 16 noch bei 17 eindeutig auszumachen. In der Literatur¹²⁾ werden P-F-Valenzschwingungen im Bereich von 800 bis 900 cm^{-1} (eine Bande) angegeben.

IV.

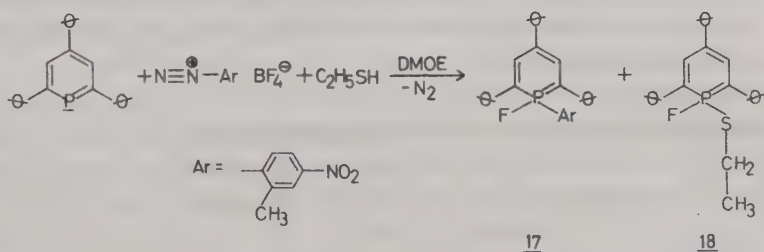
Umsetzung von 2.4.6-Triphenylphosphorin mit Diazoniumsalzen in Gegenwart von Thiol

Nach den Umsetzungen von 2.4.6-Triphenylphosphorin mit Diazoniumsalzen in Gegenwart der Nucleophile ROH und $F^{\ominus}$ wurde nun auch Äthanthiol als Nucleophil eingesetzt.

Eine Lösung von 2.4.6-Triphenylphosphorin in Dimethoxyäthan

wurde mit der äquivalenten Menge an 2-Methyl-4-nitrophenyl-diazonium-tetrafluoroborat und Äthanthiol umgesetzt. Die Reaktion verläuft auch hier unter N_2 -Abspaltung. Neben der bereits bekannten Verbindung 17 konnte aus der Reaktionslösung nach Schichtchromatographie an SiO_2 eine blaßgelbe, kristalline Verbindung isoliert werden, der die Struktur 18 zugeordnet werden muss.

Reaktionsschema 4:



IV.1. 1H -NMR-spektroskopische Strukturaufklärung

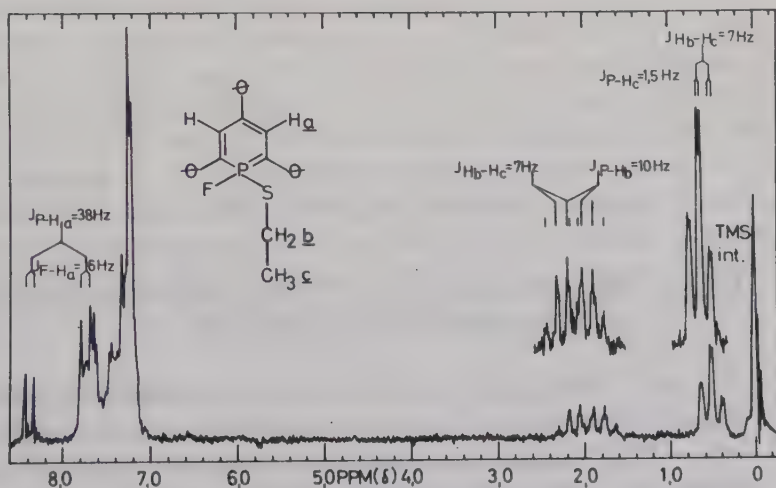


Abb.12: 1H -NMR-Spektrum des 1-Fluor-1-äthylmercapto-2,4,6-triphenylphosphorins 18 in d_6 -Benzol

Das meta-Protonendublett bei $\delta = 7.93$ ppm mit $J_{P-H_{3.5}} = 38$ Hz ist durch Kopplung mit dem Fluor mit $J_{F-H_{3.5}} = 6$ Hz aufgespalten

Die Protonen b der Methylengruppe koppeln mit dem Phosphor mit $J_{P-H_b} = 10$ Hz und mit den Protonen c der Methylgruppe mit $J_{H_b-H_c} = 7$ Hz. Das Triplet der Methylgruppe c erscheint bei 0.5 ppm und zeigt ebenfalls die Kopplungskonstante $J_{H_c-H_b} = 7$ Hz. Jedes Signal des Triplets ist, möglicherweise durch Kopplung mit dem Phosphor, zu einem scharfen Dublett mit einer Kopplungskonstanten von ca. 1.5 Hz aufgespalten.

IV.2. Massenspektroskopische Strukturaufklärung

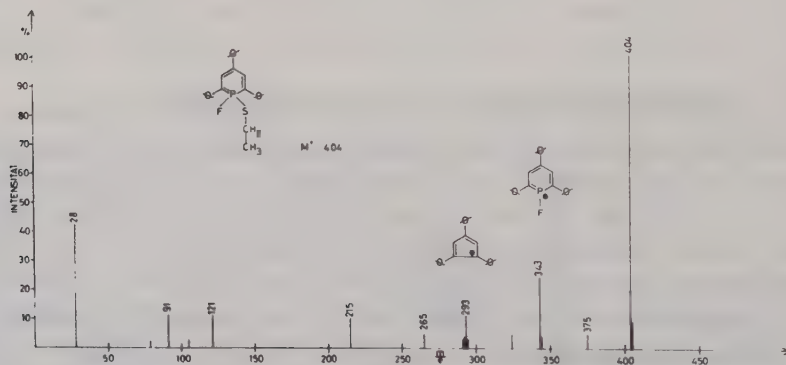


Abb. 13: Massenspektrum des 1-Fluor-1-äthylmercanto-2.4.6-triphenylphosphorins 18 MG 404

Bei $m/e = 404$ findet man den erwarteten peak des ionisierten Moleküls. Abspaltung eines Äthylradikals führt zum Kation mit $m/e = 375$. Verlust der Äthylmercaptopgruppe führt zum Bruchstück 343, ein auch von Verbindung 16 und 17 bekanntes Kation. Abspaltung von PF liefert das bekannte Kation mit $m/e = 293$.

IV.3. UV- und IR-spektroskopische Untersuchung

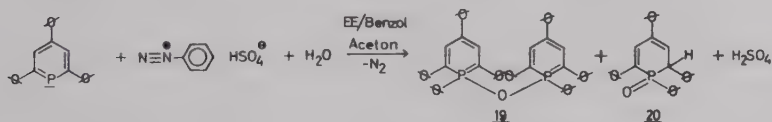
Das längstwellige Absorptionsmaximum von 18 (Cyclohexan) bei $\lambda_{\max} = 390 \text{ nm}$ und $\epsilon = 15900$ liegt im gleichen Bereich wie bei den 1-Fluor-1-aryl- λ^5 -Phosphorinen 16 und 17. Im IR-Spektrum ist eine PF-Valenzschwingung auch bei 18 nicht eindeutig zuzuordnen.

V. Reaktion von 2,4,6-Triphenylphosphorin mit Diazoniumsalzen in Gegenwart von Wasser

Die bisher besprochenen Reaktionen der verschiedenen λ^3 -Phosphorine mit Diazoniumsalzen wurden in nichtwässrigen Lösungsmitteln durchgeführt. Im folgenden soll das Verhalten von 2,4,6-Triphenylphosphorin gegenüber Diazoniumsalzen in Gegenwart des Nucleophils H_2O untersucht werden.

Hierzu habe ich eine Lösung von 2,4,6-Triphenylphosphorin in Benzol/Essigester mit der äquimolaren Menge einer wässrigen Benzoldiazoniumsulfatlösung versetzt. Durch portionsweises Zugabe von Aceton tritt langsam eine Vermischung der beiden Phasen und Reaktion unter N_2 -Abspaltung ein. Nach einiger Zeit fällt ein gelbes Festprodukt aus. Wie nachfolgende Konstitutionsuntersuchungen und Folgereaktionen zeigen, handelt es sich hierbei um 1-(1,2,4,6-Tetraphenylphosphorinyl-(1)-oxy)-1,2,4,6-tetraphenylphosphorin 19. Daneben entsteht 1-Hydroxy-1,2,4,6-tetraphenylphosphorin, das sich unter Wanderung des H-Atoms der OH-Gruppe an das C-Atom 2 bzw. 4 in das Phosphinoxid 20 bzw. das 4-H-Isomere umlagert.

Reaktionsschema 5:



.1. Eigenschaft des 1-(1.2.4.6-Tetraphenylphosphorinyl-(1)-oxy)-1.2.4.6-tetraphenylphosphorins

19 ist eine gelbe Verbindung, die unter Inertgas und Lichtabschluß unverändert aufbewahrt werden kann. In Benzol löst sie sich mit gelber Farbe. Eine Fluoreszenz, wie sie die benzolischen Lösungen anderer λ^5 -Phosphorine zeigen, wird nicht beobachtet. Umkristallisation aus Methanol gelingt nicht, da sie hierbei unter teilweiser Bildung von 1-Methoxy-1.2.4.6-tetraphenylphosphorin 1 reagiert. Dies unterscheidet sie deutlich in ihrer Reaktionsfähigkeit von den von A. Hettche²¹⁾ erstmals dargestellten 1-Dialkylamino-1-(1-dialkylamino-2.4.6-triphenylphosphorinyl-(1)-oxy)-2.4.6-triphenylphosphorinen, die sich unverändert aus Alkohol umkristallisieren lassen.

.2. ^1H -NMR-spektroskopische Untersuchung

Das ^1H -NMR-Spektrum des 1-(1.2.4.6-Tetraphenylphosphorinyl-(1)-oxy)-1.2.4.6-tetraphenylphosphorins 19 ist wenig charakteristisch. Es zeigt nur das Dublett der Protonen in 3- und 5-Stellung am λ^5 -Phosphorinring bei $\delta = 7.74$ ppm mit $J_{\text{P-H}_{3,5}} = 32$ Hz und beweist ihre chemische Äquivalenz und die Zugehörigkeit zu einem λ^5 -System. Die aromatischen Protonen der Phenylringe liegen im Bereich von 6.7 - 7.7 ppm.

.3. Massenspektroskopische Strukturaufklärung

Im Massenspektrum von 19 wird der Molekülionenpeak mit $m/e = 818$ nicht gefunden. Das ionisierte Molekül ist offenbar thermisch zu empfindlich.

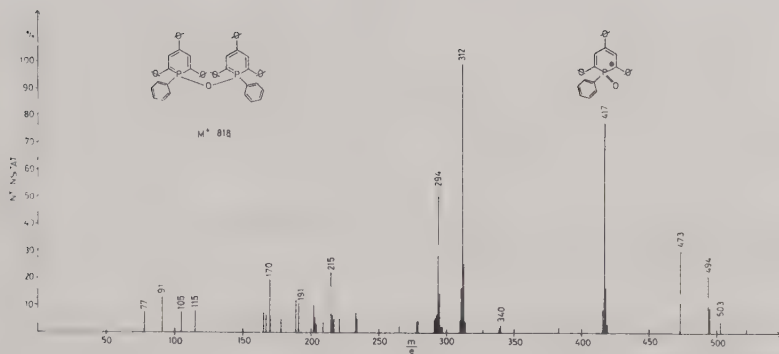
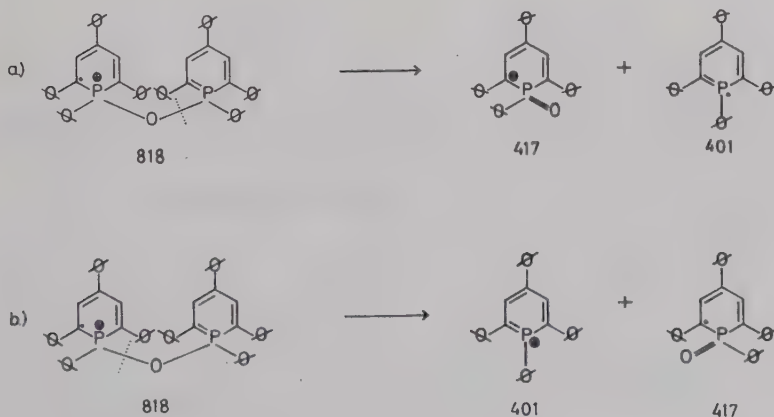


Abb. 14: Massenspektrum des 1-(1.2.4.6-Tetraphenylphosphorinyl-(1)-oxy)-1.2.4.6-tetraphenylphosphorins 19 MG 818

Es zeigt Neigung, in zwei große Bruchstücke mit $m/e = 417$ und 401 zu zerfallen. Zwei Zerfallsmechanismen stehen zur Diskussion:



Wie das Spektrum von 19 zeigt, ist hier der Zerfall nach Schema a) eingetreten. Das Bruchstück mit $m/e = 417$, ein auch bei anderen λ^5 -Phosphorinzerfallsreihen bekanntes Kation, wird mit relativ großer Intensität gefunden. Das Fragment mit $m/e = 401$ wird als Radikal nicht aufgezeigt. 417 zerfällt unter Abspaltung von $\emptyset$ und PO zum bekannten Kation mit $m/e=294$.

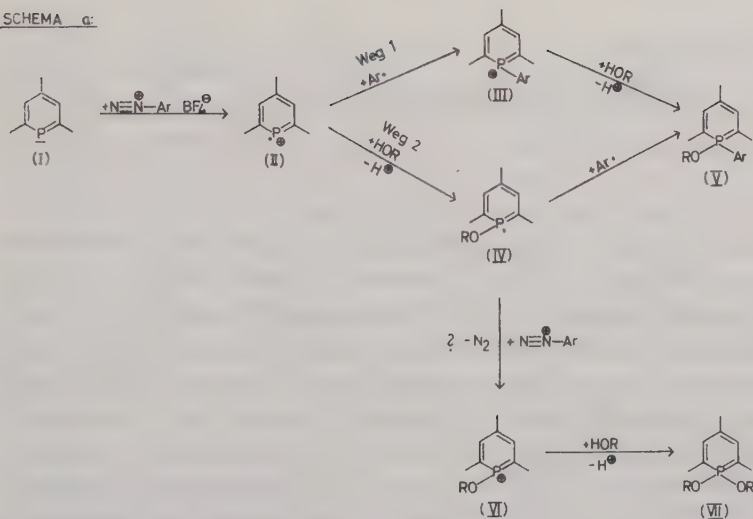
VI.1. Zum Mechanismus der Bildung von 1-Alkoxy-1-aryl-2.4.6-triphenylphosphorin

Ein wichtiger Hinweis für den Ablauf der auf S. 4 beschriebenen Reaktion ist die Tatsache, daß 1.1-Dialkoxy-2.4.6-triphenylphosphorin nicht gefunden wurde.

Damit ist ein Mechanismus über ein 1-Alkoxy-2.4.6-triphenylphosphorinkation auszuschließen, da dieses mit ROH sicher zum 1.1-Dialkoxy- λ^5 -phosphorin reagieren würde.

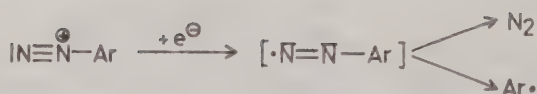
Die Reaktion von 2.4.6-Triphenylphosphorin mit Diazoniumsalzen in Gegenwart von Alkohol wurde ESR-spektroskopisch verfolgt. Das Spektrum zeigt ein Dublett mit einer Kopplungskonstanten von 23.4 Gauss, das sowohl dem 2.4.6-Triphenylphosphorinradikalkation (23.2 Gauss ²⁶), als auch einem 1-Aryl-2.4.6-triphenylphosphorinradikal (" λ^4 " - Phosphorinradikale zeigen Kopplungskonstanten von 22-24 Gauss ²⁷) zugeordnet werden könnte, zumal die für das Radikalkation typische Hyperfeinstruktur fehlt. Denkbare Reaktionswege über das 2.4.6-Triphenylphosphorinradikalkation (II) werden im folgenden Schema aufgezeigt.

SCHEMA a:



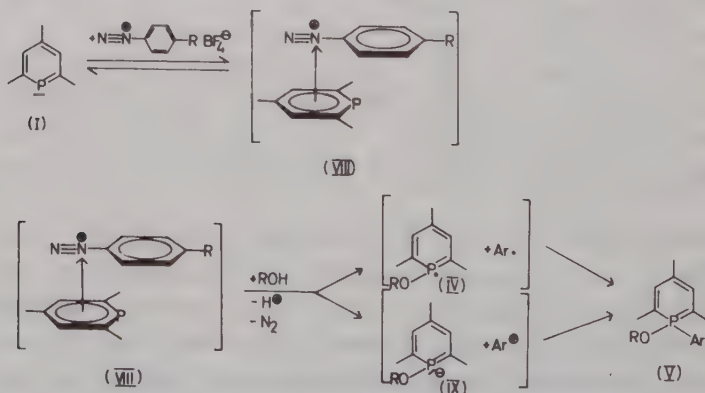
(II) kann einmal mit dem Arylradikal zum Kation (III) reagieren, das sich mit ROH zu (V) umsetzt (Weg 1). Zum anderen könnte mit ROH zuerst Radikal (IV) entstehen, das mit Arylradikal ebenfalls (V) bildet (Weg 2). Der Befund, daß kein 1.1-Dialkoxyphosphorin (VII) gefunden wird, wäre zu erklären mit einem zu geringen Oxidationspotential des Diazoniumsalzes, das das Radikal (IV) nicht zum Kation (VI) zu oxidieren vermag. Bei ausreichender Oxidationskraft des Diazoniumsalzes sollte wenigstens teilweise (VI) und damit auch (VII) gebildet werden, es sei denn, Weg 2 und damit auch (IV) wird bei der Reaktion nicht durchlaufen.

Weiter wurde die Reaktion daraufhin untersucht, ob die Geschwindigkeit der N_2 -Entwicklung von der Konzentration an Alkohol abhängig ist. Verläuft die Reaktion über das Radikalkation (II), so sollte nach obigem Schema die Geschwindigkeit der N_2 -Abspaltung unabhängig von der ROH-Konzentration sein, denn das bei der Oxidation von (I) $\rightarrow$ (II) gebildete Diazoniumradikal zerfällt wie bekannt rasch in N_2 und Arylradikal.



Die Geschwindigkeit der N_2 -Entwicklung wurde bei verschiedenen Alkoholkonzentrationen gemessen. Danach zeigt sich eine deutliche Abhängigkeit der Bildungsgeschwindigkeit an N_2 sowohl von der Alkoholkonzentration als auch von der Nucleophilie des Alkohols. So ist z.B. die N_2 -Entwicklung bei 2-Chloräthanol deutlich langsamer als bei Äthanol. Alkohol und Diazoniumsalz reagieren unter den gewählten Reaktionsbedingungen nicht. Dieser Sachverhalt schließt meines Erachtens einen Mechanismus nach Schema a aus. Hingegen ließe sich obiger Befund mit einem Mechanismus über einen π -Komplex, etwa wie im folgenden formuliert, erklären.

SCHEMA b



Danach bildet das λ^3 -Phosphorin mit dem Diazoniumsalz einen Donor-Acceptor-Komplex (VIII), in dem der Phosphor ausreichend positiviert ist, um den Angriff des Nucleophils ROH zu ermöglichen. Zwei Zerfallswege unter N_2 -Abspaltung wären denkbar. Einmal über das Radikal (IV), das mit Arylradikal zum λ^5 -Phosphorin (V) reagieren könnte, oder über das Anion (IX), das dann mit dem Arylkation ebenfalls (V) bildet.

Sowohl λ^4 -Phosphorinradikale ²⁷⁾ als auch λ^4 -Phosphorin-anionen ¹⁾ sind bekannt. Ebenso wird in der Literatur sowohl der ionische als auch der radikalische Zerfall der Diazoniumsalze unter Beteiligung eines Nucleophils diskutiert ³⁴⁾, so daß eine Unterscheidung zwischen beiden Wegen nur schwer möglich sein wird.

Weitere Untersuchungen, insbesondere zur Bildung eines π -Komplexes, sind notwendig.

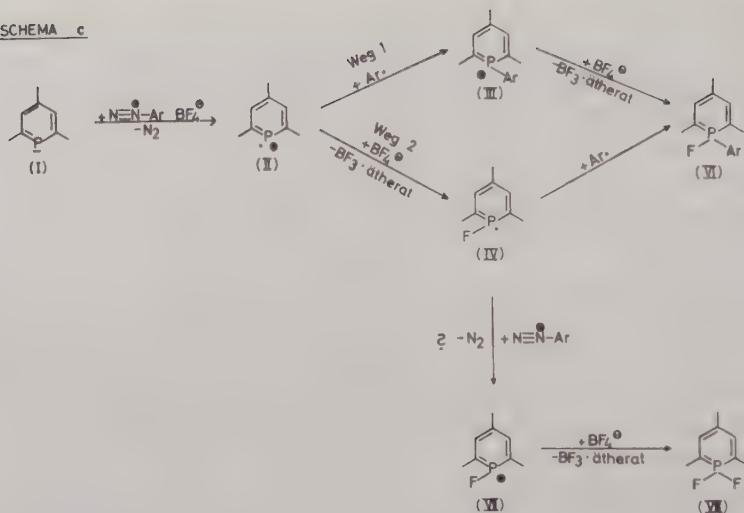
VI.2. Zum Mechanismus der Bildung von 1-Fluor-1-aryl-2.4.6-triphenylphosphorin

Die Bildung der 1-Fluor-1-aryl-2.4.6-triphenylphosphorine erinnert an die SCHIEMANN-Reaktion, bei der ein $F^\ominus$ aus dem $BF_4^\ominus$ -Anion mit dem Arylkation des Diazoniumsalzes zum Fluoraromaten reagiert.

Die Reaktion des 2.4.6-Triphenylphosphorins mit Aryldiazonium-tetrafluoroborat in DMOE wurde ebenfalls ESR-spektroskopisch verfolgt. Das Spektrum zeigt ein Dublett mit einer Kopplungskonstanten von 23.4 Gauss, auch hier wieder ohne Hyperfeinstruktur, so daß es sowohl dem Phosphorinradikalkation (II), als auch einem λ^4 -Phosphorinradikal zugeordnet werden könnte (s. VI.1.).

Verläuft die Reaktion zum 1-Fluor-1-aryl-2.4.6-triphenylphosphorin (VI) über dieses Radikalkation (II) (dessen Bildung könnte auch hier eine Nebenreaktion sein), so sind wiederum zwei Reaktionswege denkbar.

SCHEMA c



Das Diazoniumsalz oxidiert das λ^3 -Phosphorin (I) zum Radikal-kation (II) und liefert unter N_2 -Abspaltung ein Arylradikal. (II) könnte einmal mit dem gebildeten Arylradikal zum Kation (III) reagieren, das sich dann mit einem $\text{F}^\ominus$ aus dem BF_4^- -Anion zum λ^5 -Phosphorin (VI) umsetzt (Weg 1). Das BF_3 kann sich mit dem Lösungsmittel DMOE gut als BF_3 -Ätherat stabilisieren.

Eine zweite Reaktionsmöglichkeit wäre die Umsetzung von (II) mit dem $\text{F}^\ominus$ zum Radikal (IV), das unter Radikal-Radikalkombination zu (VI) abreagiert (Weg 2). Auch hier könnte die Tatsache, daß kein 1.1-Difluorphosphorin (VIII) gefunden wird, mit mangelnder Oxidationskraft des Diazoniumsalzes begründet werden. Ist das Oxidationspotential jedoch groß genug, so wird rück-schließend Weg 2 über das λ^4 -Phosphorinradikal (IV) fraglich.

Zur Klärung des Reaktionsmechanismus sind weitere Untersuchungen nötig.

I.3. Zum Mechanismus der Reaktion von 2.4.6-Triphenylphosphorin mit Aryldiazonium-tetrafluorborat in Gegenwart von Thiol

Die in Reaktionsschema 4 aufgezeigte Umsetzung wurde auch mit einem zweifachen Überschuß an Äthanthiol durchgeführt. Auch unter diesen Bedingungen entstehen nur 1-Fluor-1-aryl- und 1-Fluor-1-äthylmercapto-2.4.6-triphenylphosphorin.

Weder 1.1-Diäthylmercapto-2.4.6-triphenylphosphorin (IX) noch 1-Äthylmercapto-1-aryl-2.4.6-triphenylphosphorin (X) waren nachzuweisen.

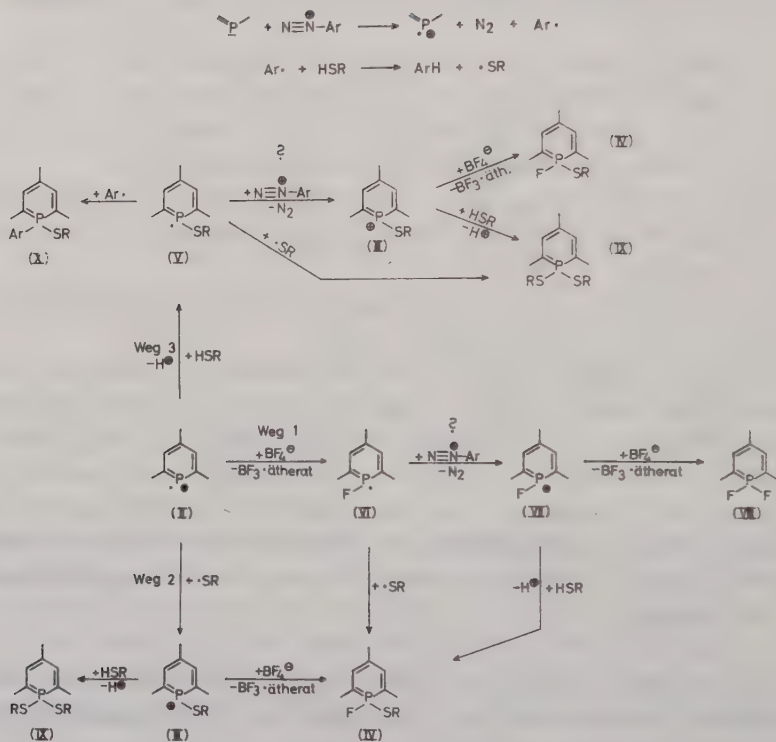
Für die Bildung des 1-Fluor-1-aryl-2.4.6-triphenylphosphorins 17 gelten die Erörterungen unter VI.2.

Die Bildung von 18 über das Radikalkation (II) wäre auf folgenden drei Wegen (Schema d) unter starkem Vorbehalt denkbar.

Weg 1: Reaktion des Phosphorinradikalkations mit $\text{BF}_4^\ominus$ zum 1-Fluor- λ^4 -phosphorinradikal (VI), das unter Radikalkombination (IV) ergibt. Als Einwand sei der experimentelle Befund herangezogen, wonach 2.4.6-Triphenylphosphorin mit Hg-(II)-acetat in Gegenwart von KBF_4 in Acetonitril/DMOE kein 1.1-Difluorphosphorin (VIII) ergibt.

Weg 2: Primär reagiert das oxidativ gebildete Phosphorinradikalkation (II) mit einem $\text{C}_2\text{H}_5\text{S}$ -Radikal zum 1-Äthylmercapto-phosphorinkation (III), das dann allerdings trotz zweifachen Äthanthiolüberschusses ausschließlich mit $\text{F}^\ominus$ zu (IV) reagieren müßte. Dies ist nicht einzusehen, denn das Elektrophil (III) sollte mit weiterem $\text{C}_2\text{H}_5\text{SH}$ 1.1-Diäthylmercapto-phosphorin (X) bilden. Bekanntlich sind z.B. 1-Alkylmercapto-1-dialkylamino-phosphorine und 1.1-Dialkylmercaptophosphorine durch nucleophile Substitution glatt zugänglich²⁴⁾.

SCHEMA d:

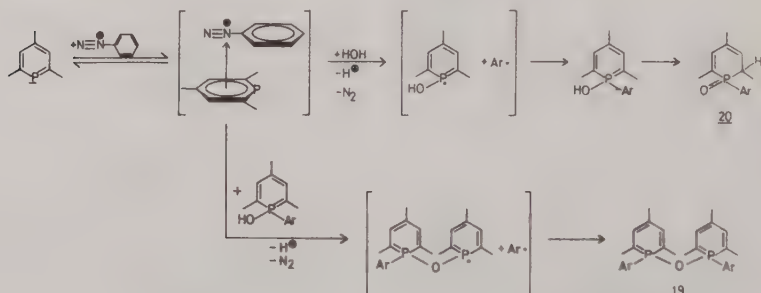


Auch Weg 3 ist wenig wahrscheinlich, denn einmal würde das 1-Äthylmercapto-phosphorinradikal (V) offenbar der Bildung von (X) ausweichen, zum anderen sollte das durch einen weiteren Oxidationsschritt zu bildende Kation (III), wie schon vorstehend erwähnt, mit $\text{C}_2\text{H}_5\text{SH}$ zur Diäthylmercaptoverbindung (IX) reagieren. (IX) und (X) wurden jedoch nicht gefunden. Auch ein Mechanismus über einen Donor-Acceptor-Komplex, wie unter VI.1. aufgezeigt, kann hier die Bildung von 17 und 18 nicht ausreichend erklären.

Der im Komplex positivierte Phosphor sollte sowohl von $\text{BF}_4^\ominus$ als auch von HSR nucleophil angreifbar sein und somit wenigstens zum Teil (IX) und (X) bilden.

Die Erörterung zum Mechanismus unter VI.1 bis VI.3 gelten auch für diese Reaktion. Die Bildung von 19 und 20 sei deshalb über den Donor-Acceptor-Komplex veranschaulicht.

SCHEMA 1:



Der nucleophile Angriff des wassers liefert unter N_2 -Abspaltung 1-Hydroxy-1-arylphosphorin. Dies kann sich zum Phosphinoxid 20 stabilisieren, oder aber ebenfalls als Nucleophil wirken und 19 bilden.

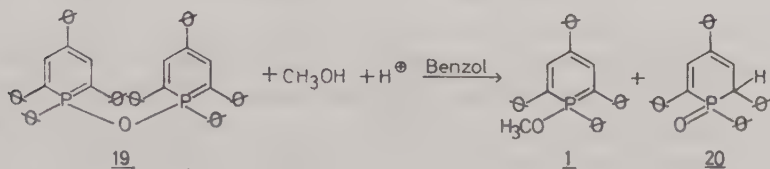
VII. Folgereaktionen des 1-(1,2,4,6-Tetraphenylphosphorinyl-(1)-oxy)-1,2,4,6-tetraphenylphosphorins 19

19 reagiert bereits in Gegenwart schwacher Säuren mit Alkohol unter Verdrängung des 1,2,4,6-Tetraphenylphosphorinyl-(1)-oxyrestes und Bildung von 1-Alkoxy-1,2,4,6-tetraphenylphosphorin. Dies stimmt gut mit der Tatsache überein, daß die 1-Alkoxy-1-aryl-2,4,6-triphenylphosphorine hinsichtlich ihres Verhaltens gegenüber Säuren eine Mittelstellung zwischen den 1,1-Diaryl- und 1,1-Dialkoxy-2,4,6-triphenylphosphorinen einnehmen. Somit nähert sich 19 in seinem chemischen Verhalten einem Ylid, bei dem die Protonierung bereits mit schwachen Säuren gelingt.

VII.1. Umsetzung von 19 mit CH_3OH in Gegenwart von Essigsäure

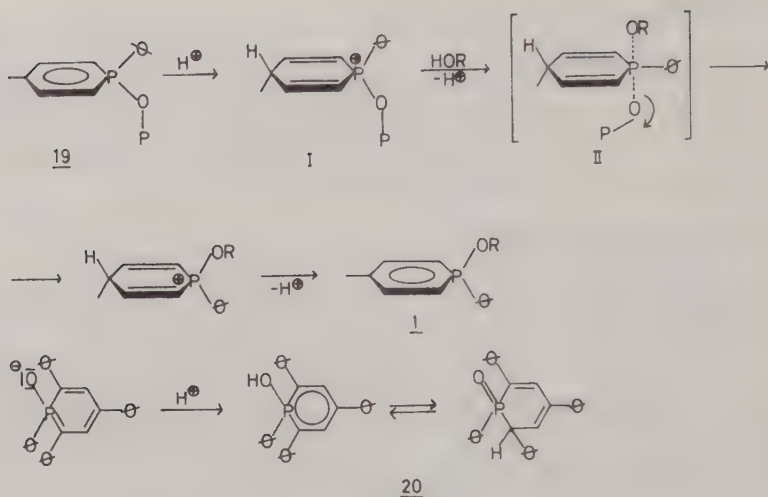
Eine benzolische Lösung von 19 wurde mit überschüssigem Methanol in Gegenwart von Eisessig umgesetzt. Die Reaktion verläuft gemäß Schema 6 zum 1-Methoxy-1.2.4.6-tetraphenylphosphorin 1. Daneben entsteht wiederum 20.

Reaktionsschema 6:



1 wurde hierbei durch Vergleich mit dem unter II. dargestellten 1-Methoxy-1.2.4.6-tetraphenylphosphorin identifiziert.

Der Mechanismus der nucleophilen Substitution ist im einzelnen noch nicht geklärt. Die Verdrängung des 1.2.4.6-Tetraphenylphosphorinyl-(1)-oxyrestes, der sich unter Bildung von 20 stabilisiert, deutet A. Hettche²¹⁾ wie folgt. Zunächst erfolgt Protonierung eines Phosphorheterocyclus an C-2 oder C-4. Das Nucleophil ROH greift dann im Sinne einer $\text{S}_{\text{N}}2$ -Reaktion den positivierten Phosphor (I) unter Ausbildung eines trigonal bipyramidalen Übergangszustandes (II) an. Lösung der P-O-P-Bindung führt zu den Verbindungen 1 und 20.



Auf Grund der $p\pi - d\pi$ -Rückbindungen des Brückensauerstoffs nach beiden Phosphorinringen hin sollte ähnlich wie bei den O-Atomen der Dialkoxy- und Diaryloxyphosphorine dessen Basizität für eine Protonierung nicht groß genug sein. Statt dessen wird einer der Phosphorinringe an C_2 oder C_4 unter Ausbildung eines Phosphacyclohexadiensystems protoniert. Dadurch wird der C-P-C-Winkel des Phosphorins aufgeweitet. Es ist anzunehmen, daß im Phosphacyclohexadien sterisch anspruchsvollere Substituenten bevorzugt die axiale Stellung einnehmen, kleinere Substituenten die equatoriale Lage^{22) 23)}. Es ist bislang noch ungeklärt, ob die nucleophile Verdrängungsreaktion im Sinne einer $\text{S}_{\text{N}}2$ -Reaktion einen Übergangszustand durchläuft, oder ob ein Addition-Eliminierungsmechanismus mit einer echten Zwischenverbindung vorliegt.

VII.2. Umsetzung von 19 mit 2.4.6-Trimethylphenol

Im Gegensatz zu den 1-Alkoxy-1-aryl-2.4.6-triphenylphosphorinen war ein 1-Aryloxy-1-aryl-2.4.6-triphenylphosphorin durch Umsetzung von Triphenylphosphorin mit Diazoniumsalz in Gegenwart von Phenol bislang nicht darzustellen. Die Ursache dafür liegt wahrscheinlich in der bevorzugten Reaktion des Diazoniumsalzes mit Phenolen unter Bildung von Kupplungsprodukten. Ebenso konnten auch 1-Dialkylamino-1-aryl-2.4.6-triphenylphosphorine auf diesem Wege nicht erhalten werden, da Diazoniumsalz mit dem Amin bevorzugt zu Triazen abreagiert. Es gelang jedoch 1-Aryloxy-1-aryl- Λ^5 -phosphorine analog Schema 6 durch Umsetzung von 19 mit Phenol darzustellen. Wegen des höheren pK-Wertes des Phenols gegenüber Alkohol wurde auf Säurezusatz verzichtet. Die benzolische Lösung von 19 wurde mit der dreifachen Menge 2.4.6-Trimethylphenol umgesetzt. In relativ langsamer Reaktion bildet sich das 1-(2.4.6-Trimethylphenoxy)-1.2.4.6-tetraphenylphosphorin 21, das aus der Reaktionslösung als gelbe kristalline Verbindung isoliert werden kann. Daneben bildet sich wieder 20.

VII.3. ^1H -NMR-spektroskopische Strukturaufklärung

Das meta-Protonendublett des Phosphorheterocyclus erscheint bei $\delta = 7.9$ ppm mit $J_{\text{P-H}} = 32$ Hz. Das Singulett bei $\delta = 6.53$ ppm wird durch die beiden aromatischen Protonen des 1-Aryloxyringes hervorgerufen. Eine Kopplung wird in d_6 -Benzol nicht beobachtet.

Das Singulett bei $\delta = 2.1$ ppm wird den Protonen der Methylgruppe b, das mit doppelter Intensität bei $\delta = 1.9$ ppm den Protonen der Methylgruppen c zugeordnet.

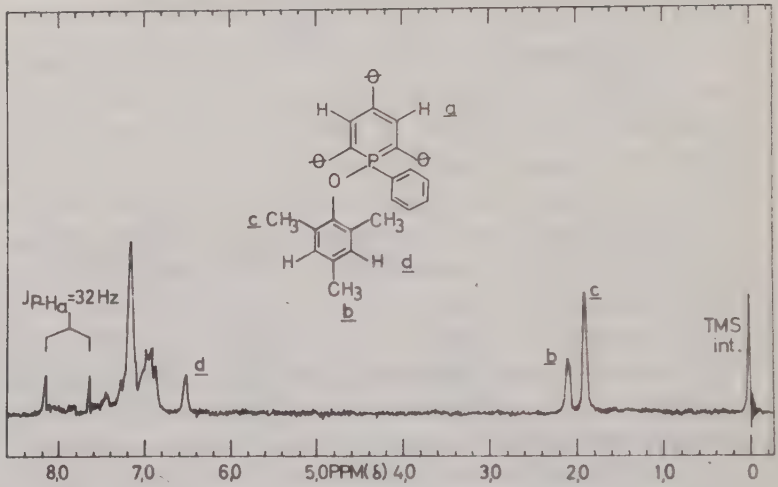


Abb. 15: ^1H -NMR-Spektrum des 1-(2,4,6-Trimethylphenoxy)-1,2,4,6-tetraphenylphosphorins 21 in d_6 -Benzol

VII.4. Massenspektrometrische Strukturuntersuchung

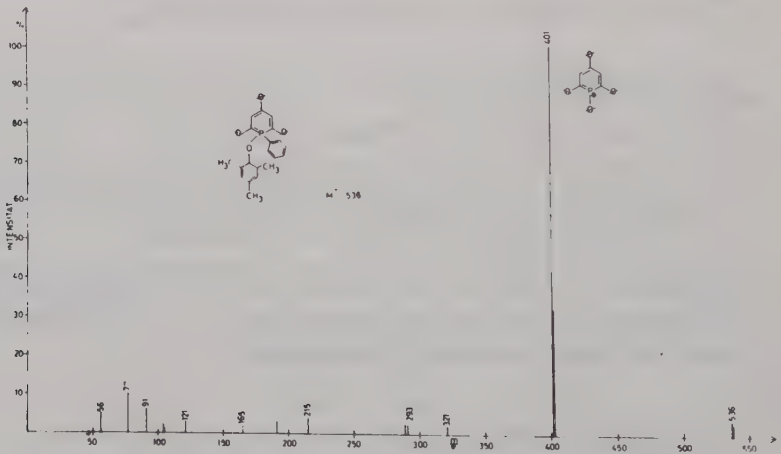


Abb. 16: Massenspektrum des 1-(2,4,6-Trimethylphenoxy)-1,2,4,6-tetraphenylphosphorins 21 MG 536

Das Massenspektrum von Verbindung 21 zeigt den Molekülionen - peak bei $m/e = 536$, dessen relativ geringe Intensität für die thermische Empfindlichkeit des ionisierten Moleküls spricht. 21 zerfällt unter Lösung der P-O-Bindung und Abspaltung des 2.4.6-Trimethylphenoxyradikals, wobei sich das bekannte Kation mit der Massenzahl 401 bildet. Der weitere Zerfall erfolgt über die bekannten Bruchstücke 293 und 215. (Vergl. Massenspektrum der Verbindung 1 S. 8).

I.5. UV-Daten von 21 im Vergleich mit 1 und 4

Das UV-Spektrum von 21 wurde in Cyclohexan aufgenommen. Ein Vergleich mit den 1-Alkoxy-1.2.4.6-tetraphenylphosphorinen 1 und 4 zeigt deutlich den hypsochromen Einfluß des aromatischen Substituenten am Sauerstoff auf das längstwellige Absorptionsmaximum.

Tabelle VI:

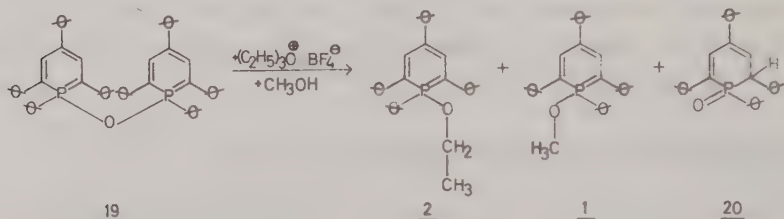
<u>21</u>			<u>1</u>			<u>4</u>		
$\lambda_{\max}$	nm	$\epsilon (10^4)$	$\lambda_{\max}$	nm	$\epsilon (10^4)$	$\lambda_{\max}$	nm	$\epsilon (10^4)$
418		1.23	426		1.88	432		1.77
311		1.86	313		2.25	315		1.94
268		1.68	273		2.02	280		1.80

I.6. Umsetzung von 19 mit Triäthylloxonium-tetrafluoroborat in Gegenwart von Methanol

Nach dem unter VII.1. aufgezeigten Mechanismus war zu erwarten, daß 19 mit Alkohol auch dann in einer nucleophilen Verdrängungsreaktion reagiert, wenn ein Alkylierungsmittel zugesetzt wird, das einen der Phosphorinringe unter Ausbildung eines Phosphacyclohexadiensystems alkylieren kann. Der verdrängte 1.2.4.6.-Tetraphenylphosphorinyl-(1)-oxyrest kann einmal mit dem Alkylation unter Bildung von 1-Äthoxy-1.2.4.6-tetraphenylphosphorin 2 reagieren, zum anderen kann er sich unter Bildung von 20

stabilisieren. Der nucleophile Angriff des Methanols liefert 1-Methoxy-1.2.4.6-tetraphenylphosphorin 1.

Reaktionsschema 7:



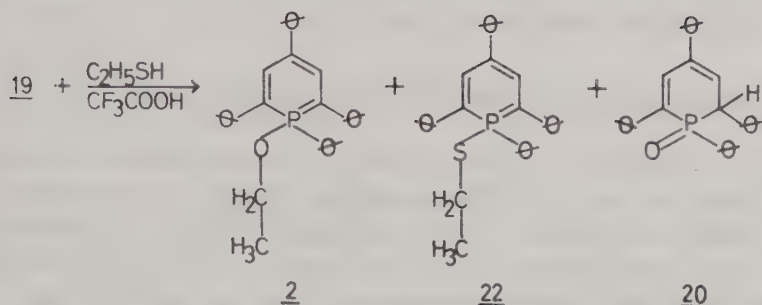
Durch Vergleich mit den auf anderem Wege dargestellten Verbindungen wurden 1, 2 und 20 identifiziert.

VII.7. Reaktion von 19 mit Thiolen in Gegenwart von Trifluoressigsäure

In Analogie zu der Umsetzung des P-O-P-Produktes 19 mit Alkoholen und Säure sollte bei der Reaktion von 19 mit Thiol in Gegenwart von Trifluoressigsäure 1-Mercapto-1.2.4.6-tetraphenylphosphorin entstehen.

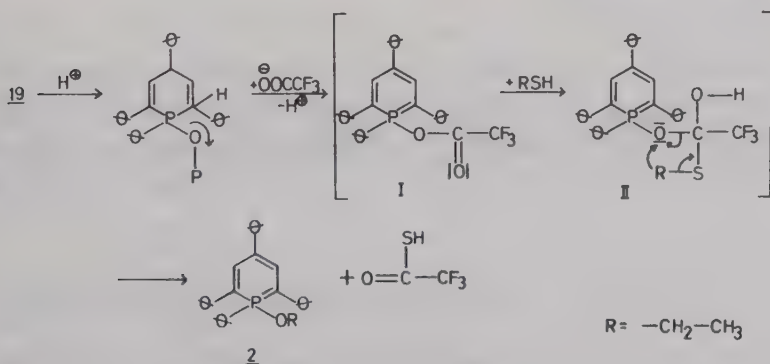
Eine benzolische Lösung von 19 wurde mit einem Überschuß an Äthanthiol (die Reaktion wurde auch mit Methanthiol durchgeführt) und einigen Tropfen Trifluoressigsäure versetzt. Aus der Reaktionslösung konnte eine orangegelbe kristalline Verbindung isoliert werden, die durch spektroskopischen Nachweis und Schmelzpunktbestimmung als 1-Äthoxy-1.2.4.6-tetraphenylphosphorin 2 identifiziert wurde. Daneben entsteht in geringeren Mengen das erwartete 1-Äthylmercapto-1.2.4.6-tetraphenylphosphorin 22.

Reaktionsschema 8:



Die Bildung von 2 ist unerwartet. Ähnliche Beobachtungen machte jedoch H. Kanter¹⁶⁾ bei der Umsetzung von 1,1-Bis-dialkylamino-2,4,6-triphenylphosphorin mit Thiolen und Thiophenolen in Gegenwart von Trifluoressigsäure. Neben den erwarteten 1,1-Dimercapto-2,4,6-triphenylphosphorinen findet er in Ausbeuten bis zu 40% 1-Alkoxy-(bzw. Aryloxy-) 1-dialkylamino-2,4,6-triphenylphosphorin.

Die Bildung von 2 könnte erklärt werden, wenn man einen Reaktionsweg über ein Trifluoracetoxyderivat (I) annimmt¹⁶⁾.



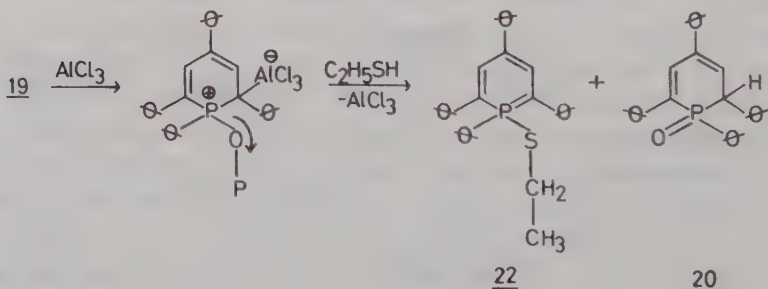
I kann dann das Thiol unter Bildung von II addieren. Wanderung der Alkylgruppe an den Sauerstoff und Abspaltung von Trifluor-thioessigsäure führt zur Bildung von 2 .

VII.8. Umsetzung von 19 mit Äthanthiol in Gegenwart von AlCl_3

Um die Einwirkung der Trifluoressigsäure auszuschalten, wurde die Reaktion des P-O-P-Produktes mit Thiolen in Gegenwart von AlCl_3 durchgeführt. Nach H.Kanter²⁴⁾ sind Lewis-Säuren wie AlCl_3 , ZnCl_2 oder SbF_3 in der Lage, sich auch an das aromatische Phosphorsystem zu addieren, so daß nucleophile Substitutionen am Phosphor glatt gelingen.

Versetzt man eine benzolische Lösung von 19 mit AlCl_3 so bildet sich eine tintenblaue Lösung mit einem gallertartigen blauen Niederschlag. Nach Zugabe eines dreifachen Überschusses an Äthanthiol erhält man eine rote Lösung, aus der das erwartete 1-Äthylmercapto-1.2.4.6-tetraphenylphosphorin 22 als orange-farbige kristalline Verbindung erhalten werden kann. 1-Alkoxy-1-aryl- λ^5 -Phosphorin wird hier nicht gefunden.

Reaktionsschema 9:



Verbindung 22 wurde bereits von G.Märkl³⁾ und H.Kanter²⁴⁾ auf anderem Wege dargestellt. Durch Vergleich der ^1H -NMR-spektroskopischen Daten und durch Schmelzpunktbestimmung ist Struktur 22 gesichert.

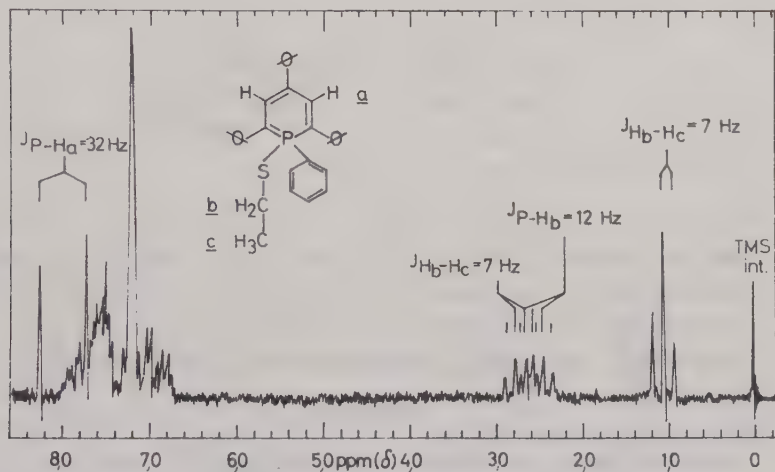


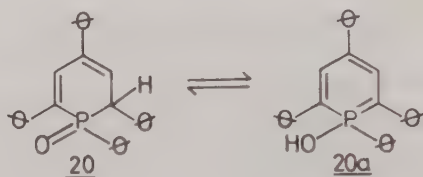
Abb.17: ^1H -NMR-Spektrum des 1-Äthylmercapto-1.2.4.6-tetra-phenylphosphorins 22 in d_6 -Benzol

Das $\text{H}_{3.5}$ -Protonendublett mit $J_{\text{P-H}_{3.5}} = 32 \text{ Hz}$ liegt bei 8.0 ppm . Die Methylenprotonen b bei 2.61 ppm koppeln mit dem Phosphor mit $J_{\text{P-H}_b} = 12 \text{ Hz}$ und mit den Protonen c mit $J_{\text{H}_b\text{-H}_c} = 7 \text{ Hz}$. Das Triplet der Methylgruppe c liegt bei 1.12 ppm mit ebenfalls $J_{\text{H}_c\text{-H}_b} = 7 \text{ Hz}$.

VIII. Eigenschaften und Reaktionen von 20

Das bei der Darstellung und den Reaktionen von 19 erhaltene Phosphinoxid 20 wurde bereits von G.Märkl¹⁾ und Ch.Price⁶⁾ auf anderem Wege dargestellt und beschrieben. Danach liegt 20 in

Lösung im Gleichgewicht mit dem entsprechenden 1-Hydroxy-1,2,4,6-tetraphenylphosphorin 20a, wie UV-spektroskopisch gezeigt werden konnte.



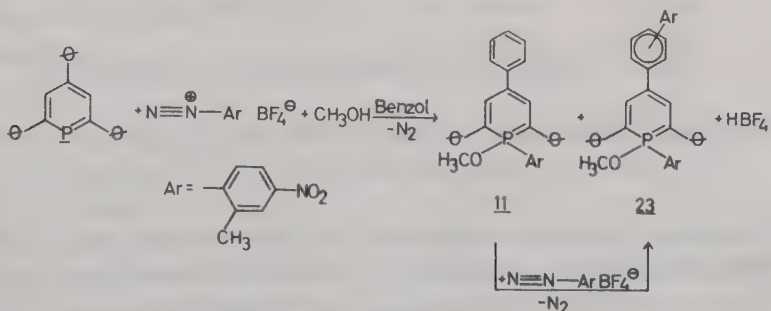
Mit Basen bildet 20 das rote, resonanzstabilisierte Anion. Bei der Darstellung von 19 tritt 20a in Konkurrenz mit dem Nucleophil H_2O und greift den positivierten Phosphor unter Bildung des P-O-P-Produktes an. Dies Verhalten legte es nahe, zu prüfen, wie sich 20 gegenüber Alkylierungsmitteln verhält.

Nach Teichmann, Jathowski und Hilgetag²⁵⁾ läßt sich die P=O-Gruppe alkylieren. In Analogie zu der von A. Hettche²¹⁾ an 1-Alkoxy-1-oxo-2,4,6-triphenylphosphacyclohexadienen erfolgreich durchgeführten Reaktion wurde 20 mit der äquimolaren Menge Triäthylxonium-tetrafluoroborat in Gegenwart von N,N-Diisopropyl-äthylamin umgesetzt. Basenzusatz führt zu Deprotonierung des Phosphacyclohexadiens. Die Lösung färbt sich tief orangegelb unter Bildung des 1-Äthoxy-1,2,4,6-tetraphenylphosphorins 2, das durch Vergleich mit der unter II.auf anderem Wege dargestellten Verbindung 2 identifiziert wurde.

X. Nebenprodukte bei der Reaktion des 2.4.6-Triphenylphosphorins mit 2-Methyl-4-nitro-benzoldiazonium-tetrafluoroborat und Alkohol

Wie schon unter II.1. erwähnt, findet bei der Bildung von 10, 11 und 12 eine zusätzliche Reaktion statt. Setzt man 2.4.6-Triphenylphosphorin mit 2-Methyl-4-nitro-benzoldiazonium-tetrafluoroborat⁺ in Gegenwart von Methanol um, so entsteht neben 11 noch ein zweites Produkt in Ausbeuten von 5 bis 10%. Hier und in den folgenden Kapiteln wird der Versuch unternommen, die Struktur dieser und ähnlicher Verbindungen zu bestimmen. Es wird Struktur 23 angenommen, in der der 4-Phenylring des Phosphorins 11 zusätzlich aryliert wurde.

Reaktionsschema 10:



23 kann auch ausgehend von 11 durch erneute Umsetzung mit Diazoniumsalz in 40%iger Ausbeute erhalten werden. 11 ist also sicher Zwischenprodukt.

+ Anmerkung: Es wurde bei dieser und den nachfolgenden Reaktionen speziell dieses Nitrodiazoniumsalz verwendet, weil bei ersten Vorversuchen die Protonen der Methylgruppe ^1H -NMR-spektroskopisch sofort zu erkennen sind.

IX.1. ^1H -NMR-spektroskopische Strukturaufklärung

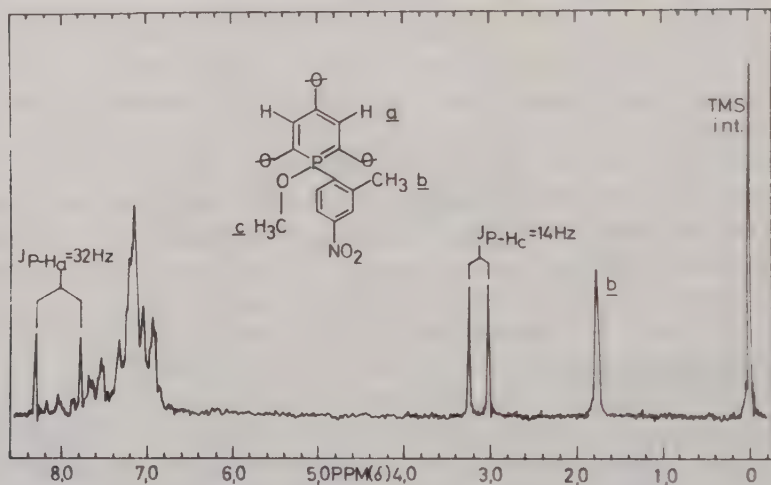


Abb.18: ^1H -NMR-Spektrum des 1-Methoxy-1-(2-Methyl-4-nitrophenyl)-2,4,6-triphenylphosphorins 11 in d_6 -Benzol

Die meta-Protonen des Phosphorinringes erscheinen - durch Kopplung mit dem Phosphor zum Dublett aufgespalten- bei $\delta = 8.03$ ppm. Die Kopplungskonstante $J_{\text{P-H}_{3,5}}$ beträgt 32 Hz. Daneben liegt das Multiplett der aromatischen Phenylprotonen. Die Protonen der exocyclischen Methylgruppe rufen das Resonanzsignal bei $\delta = 3.15$ ppm hervor. Es wird durch Phosphorkopplung zum Dublett mit $J_{\text{P-OCH}_3} = 14$ Hz aufgespalten. Der Methylgruppe am 1-Arylrest wird das Singulett bei $\delta = 1.78$ ppm zugeordnet.

Das ^1H -NMR-Spektrum der Verbindung 23 zeigt nur ein meta-Protonendublett bei $\delta = 7.93$ ppm mit $J_{\text{P-H}_{3,5}} = 32$ Hz. Die Größe der Kopplungskonstanten beweist ein Λ^5 -Phosphorin. Es darf auf eine symmetrische Struktur geschlossen werden, da bei einer Arylierung des 2- oder 6-Phenylringes die $\text{H}_{3,5}$ -

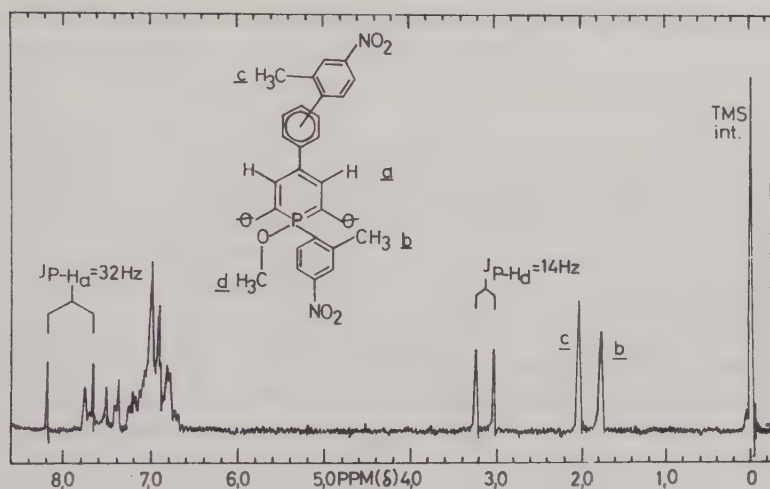


Abb.19: ^1H -NMR-Spektrum des Phosphorins 23 in d_6 -Benzol

Protonen des Phosphorheterocyclus chemisch nicht mehr äquivalent sein sollten. Für jedes Proton wäre dann ein Quartett - hervorgerufen durch Phosphor- und Allylkopplung - mit unterschiedlicher chemischer Verschiebung zu erwarten. Die Protonen der Methoxygruppe werden durch Phosphorkopplung zu einem Dublett mit $J_{\text{P-OCH}_3} = 14 \text{ Hz}$ aufgespalten. Das Singulett b mit $\delta = 1.78 \text{ ppm}$ wird wieder der Methylgruppe am 1-Arylring zugeordnet. Das zusätzliche Singulett bei $\delta = 2.01 \text{ ppm}$ zeigt die gleiche Intensität wie b; es weist auf eine zusätzliche Methylgruppe c hin. Die Verschiebung des Singuletts b nach höherem Feld läßt sich an Hand von Modellbetrachtungen klären. Danach liegt die Methylgruppe des 1-Arylringes über der Ringfläche des Phosphorheterocyclus. Durch Wechselwirkung mit dem diamagnetisch anisotropen Phosphorinring wäre die Höherfeldverschiebung zu erklären.

IX.2. Massenspektroskopische Untersuchung der Verbindungen 11 und 23

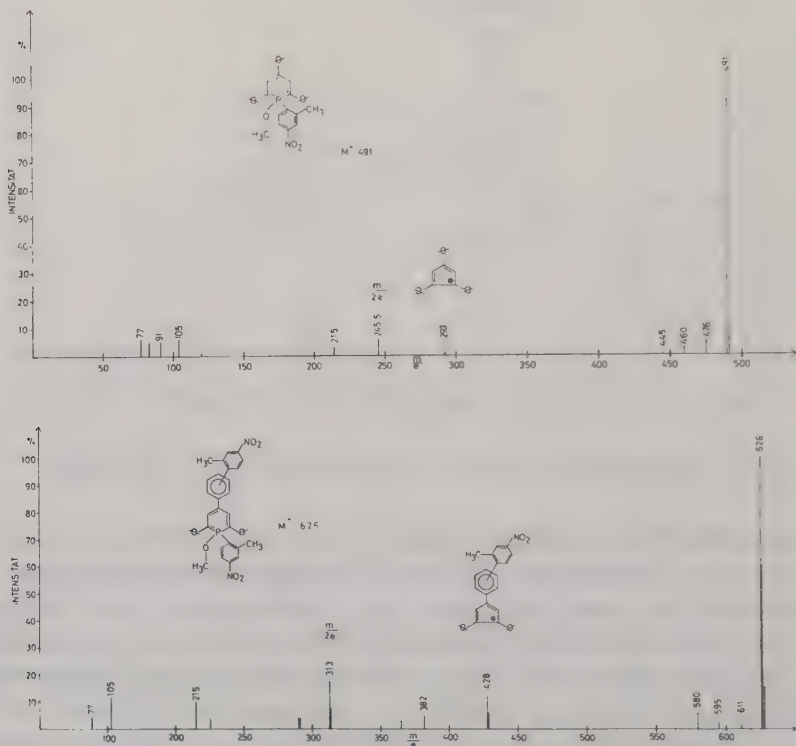


Abb.20: Massenspektrum des 1-Methoxy-1-(2-methyl-4-nitrophenyl)-2,4,6-triphenylphosphorins 11 MG 491 und des Phosphorins 23 MG 626

Bei den erwarteten Massenzahlen 491 und 626 erscheinen die intensiven Molekülionenpeaks der Verbindungen 11 und 23. Die geringe Fragmentierungstendenz der Verbindung 11 zeigt sich in den geringen relativen Intensitäten der Bruchstücke. Offenbar ist das ionisierte Molekül thermisch stabil. Abspaltung eines Methylradikals führt zu $m/e = 476$. Der Verlust der 1,1-Restgruppen zusammen mit dem Phosphor liefert das bekannte Kation

mit $m/e = 293$. Abspaltung einer Phenylgruppe führt zum ebenfalls bekannten Fragment 215. Das doppelt geladene Molekülion findet man erwartungsgemäß bei der Massenzahl 245.5.

Auch das Molekülion der Verbindung 23 zeichnet sich durch thermische Stabilität aus. Die drei Bruchstücke bei $m/e = 611$, 595 und 580 entsprechen der Abspaltung einer Methyl-, Methoxy- bzw. Nitrogruppe aus dem Molekülion. Verlust der 1.1-Substituenten wieder zusammen mit dem Phosphor liefert das Kation mit $m/e = 428$, das nun unter Abspaltung eines 4-Nitro-2-methylbiphenylradikals mit der Masse 212 unter Bildung des Bruchstücks mit $m/e = 215$ zerfällt. Das doppelt geladene Molekülion ist bei der Massenzahl 313 zu finden.

Die Ähnlichkeit der Zerfallsreihen bei 11 und 23 ist sehr deutlich. Hervorgehoben werden soll die Bildung und das Zerfallsmuster der vergleichbaren Kationen mit $m/e = 293$ und $m/e = 428$. Fragmentiert Kation 293 unter Phenylabspaltung und Bildung von Bruchstück 215, so tritt bei 23 - ausgehend vom Kation 428 - die Abspaltung des substituierten Biphenylrestes ein, ebenfalls unter Bildung des Bruchstücks 215. Damit gibt die Zerfallsreihe von 23 einen deutlichen Hinweis auf eine zusätzliche Arylierung eines Phenylrings im Phosphorinsystem.

IX.3. UV-spektroskopische Untersuchung

Die UV-Spektren von Verbindung 11 und 23 wurden in Cyclohexan aufgenommen.

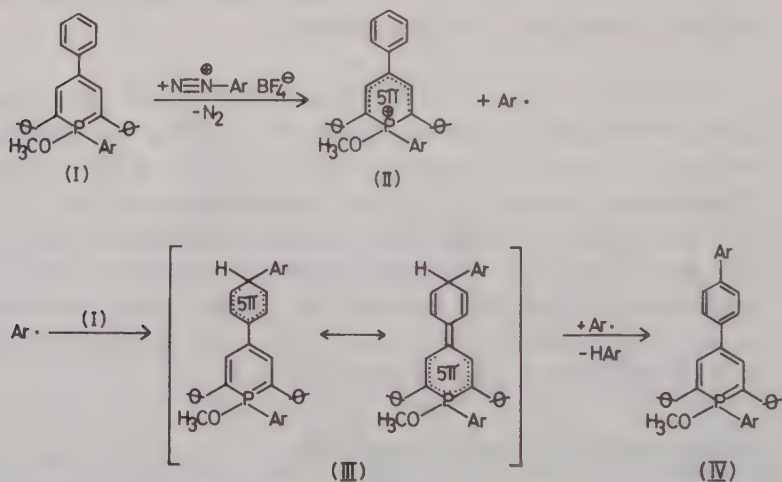
Eine Verlängerung des aromatischen Systems von 11 um einen zusätzlichen Arylring sollte eine bathochrome Verschiebung des längstwelligen Absorptionsmaximums und einen größeren ϵ -Wert hervorrufen. Im Spektrum von 23 findet man jedoch ein breites Maximum bei 411 nm ($\epsilon = 24600$). Im Vergleich dazu 11 mit $\lambda_{\max} = 417$ nm ($\epsilon = 13800$). Eine Erklärung für die - wenn auch kleine - hypsochrome Verschiebung konnte noch nicht gefunden werden.

IX.4. Zum Mechanismus der Arylierung

Nach Berechnungen von A. Schweig und Mitarbeitern²⁸⁾ sollten λ^5 -Phosphorine (im Gaszustand) noch leichter zum Radikalkation oxidiert werden, als λ^3 -Phosphorine. Untersuchungen von H. Weber²⁹⁾ am 1,1-Dimethoxy-2,4,6-triphenylphosphorin scheinen dies zu bestätigen.

Zur Bildung von 23 aus 11 wäre folgender Mechanismus denkbar.

Schema: (Beispiel einer p-Arylierung des 4-Phenylringes)

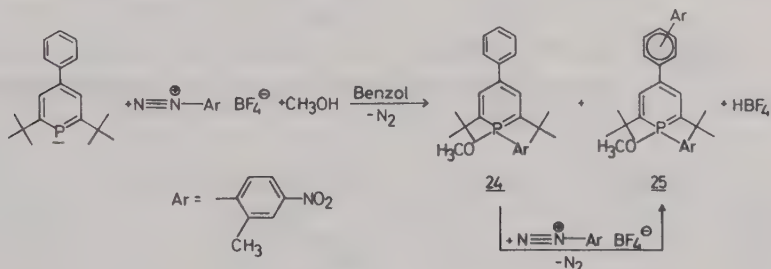


Das λ^5 -Phosphorin (I) wird durch das Diazoniumsalz zum Radikalkation (II) oxidiert. Gebildete Arylradikale reagieren mit weiterem (I) unter radikalischer Arylierung des 4-Phenylringes gemäß obigem Schema zu (IV). Die Unterscheidung einer o-, p- oder m-Arylierung des 4-Phenylringes ist aus dem präparativen Ergebnis nicht möglich.

X. Umsetzung von 4-Phenyl-2.6-di-tert-butylphosphorin mit 2-Methyl-4-nitro-benzoldiazonium-tetrafluoroborat in Gegenwart von Alkohol

Trifft das unter Abb.19 (S.48/49) diskutierte zu, so ist zu erwarten, daß bei einer analogen Umsetzung 2.6-Dialkylsubstituierter λ^3 -Phosphorine mit Diazoniumsalz ebenfalls eine Arylierung des 4-Phenylringes stattfinden sollte. Tatsächlich erhielt ich durch Reaktion von 4-Phenyl-2.6-di-tert.-butylphosphorin³²⁾ mit 2-Methyl-4-nitro-benzoldiazonium-tetrafluoroborat in Gegenwart von Methanol unter N_2 -Abspaltung Verbindung 24 und 25 als schwarzviolette Kristalle.

Reaktionsschema 11:



Isoliert man Verbindung 24 und setzt sie erneut mit Diazoniumsalz um, so erhält man 25. Auch hier ist 24 wieder nur Zwischenprodukt.

X.1. 1H -NMR-spektroskopische Untersuchungen von 24 und 25

Vergleicht man die 1H -NMR-Spektren der Verbindungen 11 und 23 (Abb.18 und 19) mit denen von 24 und 25 (Abb.21 und 22), so erkennt man die erwarteten Übereinstimmungen.

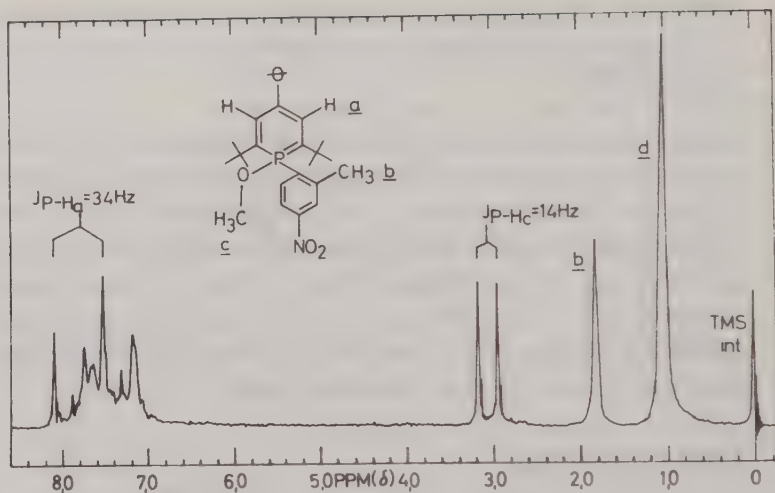


Abb. 21: ^1H -NMR-Spektrum des 1-Methoxy-1-(2-methyl-4-nitrophenyl)-4-phenyl-2,6-di-tert.-butylphosphorins 24 in d_6 -Benzol

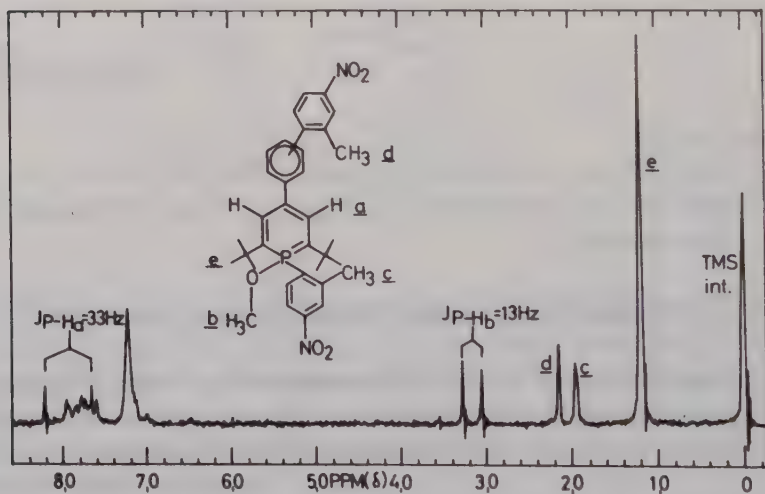


Abb. 22: ^1H -NMR-Spektrum des Phosphorins 25 in d_6 -Benzol

Bei Verbindung 24 liegt das Signal des meta-Protonendubletts bei $\delta = 7.8$ ppm mit $J_{P-H_{3.5}} = 34$ Hz. Das Protonensignal der Methoxygruppe bei $\delta = 3.04$ ppm wird durch Kopplung mit dem Phosphor zum Dublett mit $J_{P-OCH_3} = 14$ Hz aufgespalten. Die Protonen b liefern das Singulett bei $\delta = 1.8$ ppm, die tert.-Butylprotonen d das Signal bei 1.03 ppm.

Das NMR-Spektrum von Verbindung 25 zeigt die erwarteten Signale: Das meta-Protonendublett bei $\delta = 7.9$ ppm und $J_{P-H_{3.5}} = 33$ Hz, das Dublett der exocyclischen Methoxygruppe bei $\delta = 3.15$ ppm und $J_{P-OCH_3} = 13$ Hz, das Resonanzsignal der Protonen c erscheint bei 1.94 ppm und das Singulett der äquivalenten tert-Butylgruppen bei $\delta = 1.2$ ppm. Zusätzlich erscheint noch ein Singulett bei 2.15 ppm, das den Protonen d zugeordnet wird.

2.2. Massenspektroskopische Strukturaufklärung

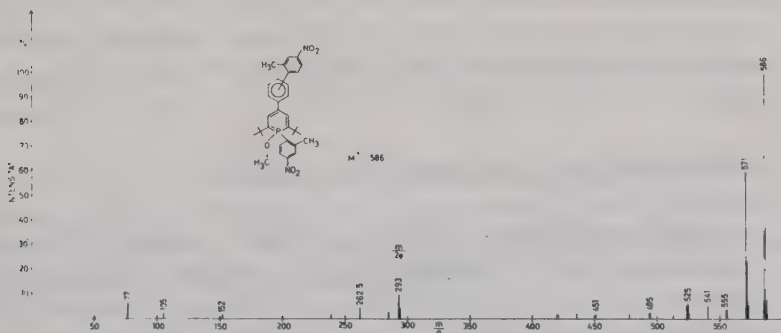


Abb.23: Massenspektrum des Phosphorins 25 MG 586

Der intensive Molekülionenpeak der Verbindung 25 liegt, wie erwartet, bei $m/e = 586$. Abspaltung eines Methylradikals liefert den peak bei der Massenzahl 571. Das zweifach ionisierte Molekül erscheint bei $m/e = 293$.

X.3. UV- und IR-spektroskopische Untersuchungen

Bei tert-butylsubstituierten Phosphorinen findet man kurzwelligere UV-Absorptionen als bei phenylsubstituierten.

In Tabelle VII sind die UV-Daten von 24 und 25 aufgeführt.

Tabelle VII

Verb.Nr.	$\lambda_{\max}$ nm	$\epsilon (10^4)$
<u>24</u>	372	0.65
	310	2.36
	376	1.48
<u>25</u>	317	2.70

25 zeigt neben einem größeren ϵ -Wert eine - wenn auch geringere bathochrome Verschiebung des längstwelligsten Absorptionsmaximums.

Die IR-Spektren beider Verbindungen zeigen intensive Absorptionsbanden bei 2960, 1510 und 1340 und 1010 cm^{-1} , die den aliphatischen C-H-Valenzschwingungen, den asymmetrischen Valenzschwingungen der N-O-Bindungen und der P-O-C_{aliph.}-Valenzschwingung zuzuordnen sind.

X.4. Zur Struktur der Verbindungen 23 und 25

Die spektroskopischen Ergebnisse führen zu dem Schluß, daß - ausgehend vom λ^5 -Phosphorin 24 - bei der Bildung von 25 eine Arylierung des 4-Phenylringes stattgefunden hat, analog der Bildung von 23 aus 11. Auch die Elementaranalysen bestätigen die Zusammensetzung der Verbindungen 24 und 25.

Ungeklärt ist die Frage, in welcher Position des 4-Phenylringes die zusätzliche Arylierung stattfindet. Nach Berechnungen von A. Schweig und Mitarbeitern ³³⁾ zur Ladungsverteilung in λ^5 -Phosphorinen gibt der Phosphor Ladung in den

heterocyclischen Ring ab, und zwar in 2,6- und 4-Position. Auch die Arbeiten von W. Schäfer¹⁴⁾ am 1,1-Dialkoxy-4-methyl-2,6-diphenylphosphorin haben gezeigt, daß an der 4-Methylgruppe eine relativ hohe Elektronendichte herrscht. Mit Triphenylcarboniumtetrafluoroborat gelingt glatt die Abspaltung eines Hydridions zum mesomeriestabilisierten Carboniumion. Somit erscheint es vernünftig, den Phosphorheterocyclus auch bezüglich eines Phenylringes in 4-Stellung als donatorisch anzusehen.

Nun werden bei radikalischen Arylierungen aromatischer Systeme sowohl o-/p- als auch m-Substitutionsprodukte gefunden. Bereits vorhandene donatorische Substituenten führen nicht etwa ausschließlich zu o- und p-Substitution, sondern auch hier wird m-Produkt gefunden^{30) 31)}.

An den bisher betrachteten λ^5 -Phosphorinsystemen dürfte demnach sowohl die o-/p- als auch die m-Position des 4-Phenylringes für eine radikalische Arylierung zur Verfügung stehen, wenn auch vermerkt werden muß, daß die o-Stellung bei Verwendung des 2-Methyl-4-nitro-benzoldiazoniumsalzes sterisch anspruchsvoll ist.

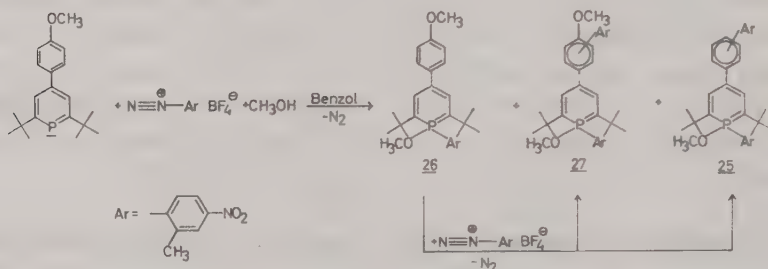
Zur weiteren Untersuchung wurde das von N. Greif³²⁾ erstmals dargestellte 4-p-Methoxyphenyl-2,6-di-tert.-butylphosphorin wieder mit 2-Methyl-4-nitro-benzoldiazonium-tetrafluoroborat in Gegenwart von Methanol umgesetzt.

XI. Umsetzung von 4- p-Methoxyphenyl -2,6-di-tert.-butylphosphorin mit 2-Methyl-4-nitro-benzoldiazonium-tetrafluoroborat in Gegenwart von Methanol

Die Reaktion verläuft wieder unter N_2 -Abspaltung. Dünnschichtchromatographisch lassen sich aus der Reaktionslösung drei Produkte abtrennen. Die gemäß Reaktionsschema 12 gebildeten

Verbindungen 25, 26 und 27 wurden elementaranalytisch und spektroskopisch identifiziert. 26 ist deutlich Hauptprodukt, 25 und 27 entstehen in ca. 2- bzw. 5%-iger Ausbeute.

Reaktionsschema 12:



Die Bildung von 25 ist überraschend. Verbindung 26 wurde isoliert und erneut mit Diazoniumsalz umgesetzt. Unter N_2 -Abspaltung bilden sich 25 und 27. Somit ist 26 wieder Zwischenprodukt.

XI.1. ^1H -NMR-spektroskopische Untersuchung

Abb. 24 und 25 zeigen die ^1H -NMR-Spektren der Verbindungen 26 und 27.

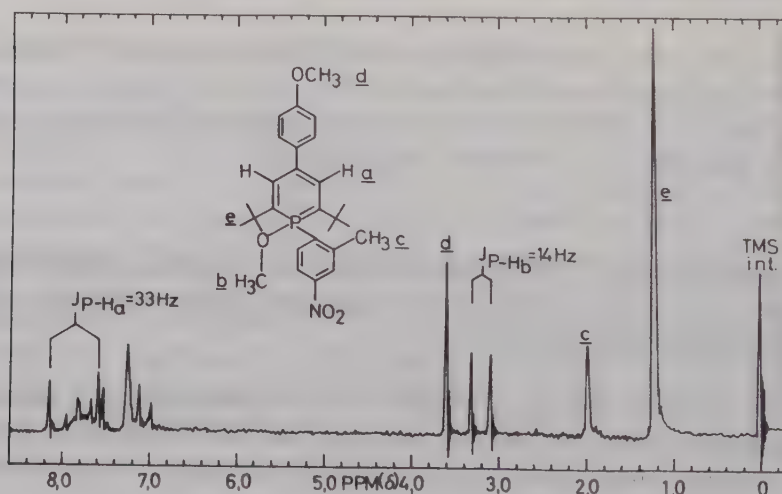


Abb. 24: ^1H -NMR-Spektrum des 1-Methoxy-1-(2-methyl-4-nitrophenyl)-4-p-methoxyphenyl-2,6-di-tert.-butylphosphorins 26 in d_6 -Benzol

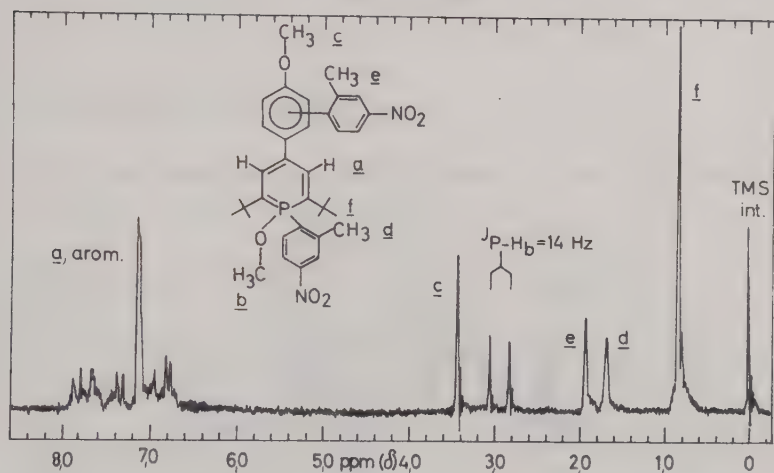
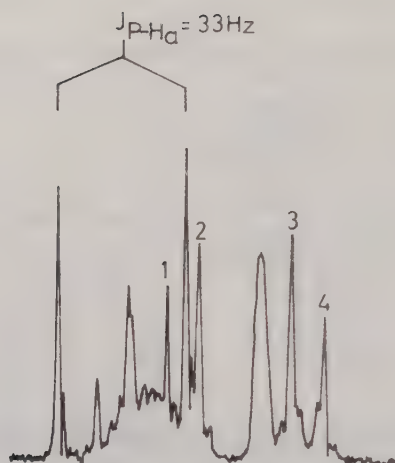


Abb. 25: ^1H -NMR-Spektrum des Phosphorins **27** in d_6 -Benzol

Bei Verbindung **26** liegt das $\text{H}_{3.5}$ -Protonendublett des Phosphorheterocyclus mit $J_{\text{P-H}_{3.5}} = 33 \text{ Hz}$ bei $\delta = 7.8 \text{ ppm}$. Die Protonen des p-Methoxyphenylringes bilden ein AA'BB'-System. Die vier Hauptsignale 1,2,3 und 4 zeigen den typischen Dacheffekt und sind im aromatischen Bereich gut zuzuordnen. Als gute Näherung kann die Aufspaltung von 9 Hz als Wert für die Kopplungskonstante genommen werden. Spreizt man den aromatischen Bereich des Spektrums, so sind in der rechten Hälfte des AA'BB'-Spektrums die charakteristischen zusätzlichen "inneren Linien" deutlich zu erkennen.



Bei $\delta = 3.51 \text{ ppm}$ liegt das Singulett der Methoxygruppe d. Daneben das Dublett der Methoxygruppe b mit $J_{P-OCH_3} = 14 \text{ Hz}$. Der Methylgruppe c wird das Singulett bei 2.0 ppm , den tert.-Butylgruppen e das Singulett bei $\delta = 1.23 \text{ ppm}$ zugeordnet.

Im ^1H -NMR-Spektrum der Verbindung 27 (Abb.25) liegt das Signal der $\text{H}_{3,5}$ -Protonen im breiten aromatischen Bereich von 6.7 bis 7.9 ppm verdeckt. Das Singulett bei $\delta = 3.4 \text{ ppm}$ wird der Methoxygruppe c, das Dublett bei $\delta = 2.9 \text{ ppm}$ mit $J_{P-OCH_3} = 14 \text{ Hz}$ der Methoxygruppe b zugeordnet. Die Methylgruppe e erscheint als Singulett bei 1.9 ppm . Das Signal der äquivalenten tert.-Butylgruppen f liegt bei 0.83 ppm .

XI.2. Massenspektroskopische Untersuchung der Verbindung 26 und 27

Die Massenspektren der Verbindungen 26 und 27 zeigen die intensiven Molekülionenpeaks bei den erwarteten Massenzahlen 481 und 616 . In beiden Fällen zerfällt das Molekülion unter Abspaltung eines Methylradikals unter Bildung der ebenfalls

intensiven Bruchstücke bei $m/e = 466$ bzw. $m/e = 601$. In beiden Spektren ist auch der peak des doppelt geladenen Moleküls mit $m/e = 240.5$ und $m/e = 308$ zu finden.

I.3. UV- und IR-spektroskopische Daten

Die UV- und IR-Daten der Verbindungen 26 und 27 werden in Tabelle VIII und IX aufgeführt.

Tabelle VIII

Verb.Nr.	$\lambda_{\max}$ nm	$\epsilon(10^4)$
<u>26</u>	377	0.77
	298	3.2
<u>27</u>	371	0.84
	293	2.85

Lösungsmittel: Cyclohexan

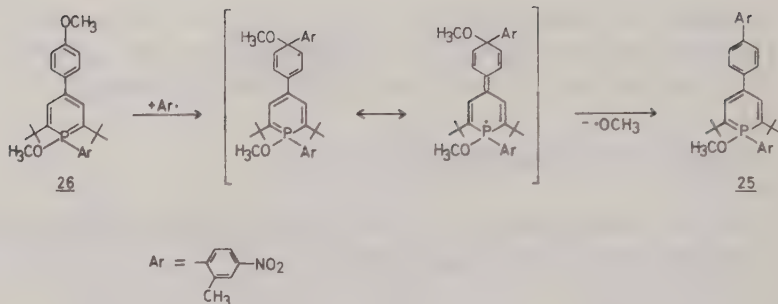
Tabelle IX

Verb.Nr.	cm^{-1}	Fkt.
<u>26</u>	2980	C-H _{aliph.}
	1340, 1520	NO ₂
	1020	P-O-C _{aliph.}
	2980	C-H _{aliph.}
<u>27</u>	1350, 1520	NO ₂
	1030	P-O-C _{aliph.}

II.4. Zum Mechanismus der Bildung von 25

Die gemäß Reaktionsschema 12 erhaltene dritte Verbindung wurde als 25 identifiziert. Das ^1H -NMR-Spektrum der unter X. erhaltenen Verbindung 25 zeigt die gleichen Signale wie das der oben neu dargestellten Verbindung. In beiden Massenspektren findet man bei $m/e = 586$ das Molekülion als 100% -peak. In den Zerfallsreihen wird die gleiche Bruchstückfolge 571, 555, 541, 525, 495, 451 gefunden. Auch das doppelt geladene Molekülion mit $m/e = 293$ ist beidesmal zu beobachten. Der Schmelzpunkt von 273 - 75° und der unveränderte Mischschmelzpunkt mit der Probe 25 aus X. beweisen die Identität des nach Reaktionsschema 12 erhaltenen Λ^5 -Phosphorins.

Wie schon zur Bildung von 23 aus 11 und 25 aus 24 wird auch hier ein radikalischer Mechanismus angenommen.



Der Mechanismus der Bildung von 25 bedarf noch weiterer, ausführlicherer Untersuchungen. Parallelreaktionen mit anderen 4-p-Methoxyphenyl- λ^5 -phosphorinen sind geplant.

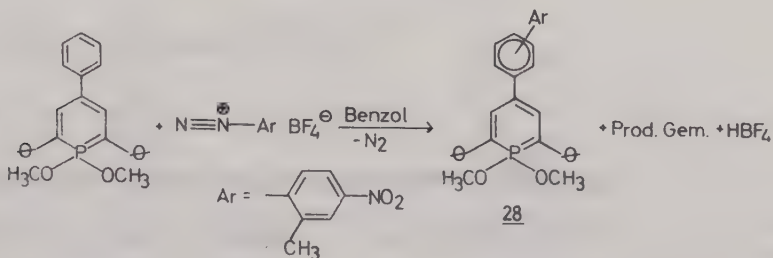
Die in den Abschnitten IX, X und XI gewonnenen Ergebnisse lassen, ausgenommen vielleicht bei Verbindung 25, eine eindeutige Aussage über die Struktur der am 4-Phenylring zusätzlich arylierten λ^5 -Phosphorine nicht zu. Eine endgültige Strukturaufklärung bleibt wohl einer Röntgenstrukturanalyse oder einer Synthese der erwähnten λ^5 -Phosphorine auf unabhängigen Wege, etwa über die entsprechenden 4-Biphenylpyrlyumsalze und anschließende Umsetzung zu dem analogen λ^3 -Phosphorinen vorbehalten.

XII. Umsetzung von 1.1-Dimethoxy-2.4.6-triphenylphosphorin mit 2-Methyl-4-nitro-benzoldiazonium-tetrafluoroborat

Im folgenden wurde versucht, andere λ^5 -Phosphorine mit Diazoniumsalzen umzusetzen. Statt der 1-Alkoxy-1-aryl-phosphorine (11, 24, 26) wurde das von W. Stöck ⁴⁾ erstmals dargestellte 1.1-Dimethoxy-2.4.6-triphenylphosphorin mit 2-Methyl-4-nitro-benzoldiazonium-tetrafluoroborat umgesetzt. Die Reaktion verläuft auch hier unter N_2 -Abspaltung. Aus der Reaktionslösung ließ sich nach mehrfacher Schichtchromatographie an SiO_2 bzw. Al_2O_3 eine hellrote kristalline Verbindung isolieren, der die

Struktur 28 zugeordnet wird. Daneben fällt noch ein Gemisch aus zwei Verbindungen mit praktisch gleichem R_f -Wert an, das sich bislang nicht trennen ließ. Erste $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopische Untersuchungen des Produktgemisches deuten auf Isomere von 28 hin.

Reaktionsschema 13:



Auch hier dürfte eine radikalische Arylierung des 4-Phenylringes stattgefunden haben. 28 wurde spektroskopisch und elementaranalytisch bestimmt.

XII.1. $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopische Untersuchung

In Abb. 26 wird die rechte Hälfte des meta-Protonendoublets a durch die aromatischen Protonen verdeckt, so daß die $\text{P-H}_{3.5}$ -Kopplungskonstante nicht bestimmt werden kann. Sie beträgt jedoch mindestens 30 Hz. Das Signal der exocyclischen Methoxygruppen liegt bei $\delta = 2.95$ ppm, durch den Phosphor zum Dublett mit $J_{\text{P-OCH}_3} = 13$ Hz aufgespalten. Das Singulett bei $\delta = 1.76$ ppm wird den Protonen der Methylgruppe c zugeordnet.

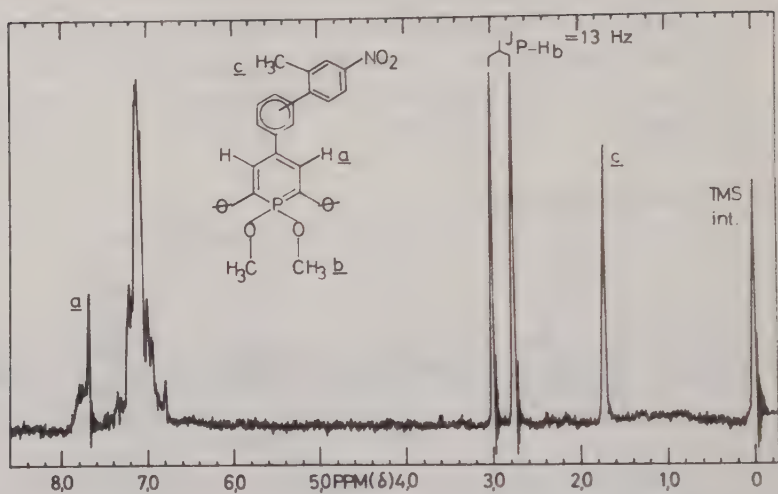


Abb. 26: ^1H -NMR-Spektrum des Phosphorins **28** in d_6 -Benzol

XII.2. Massenspektroskopische Untersuchung

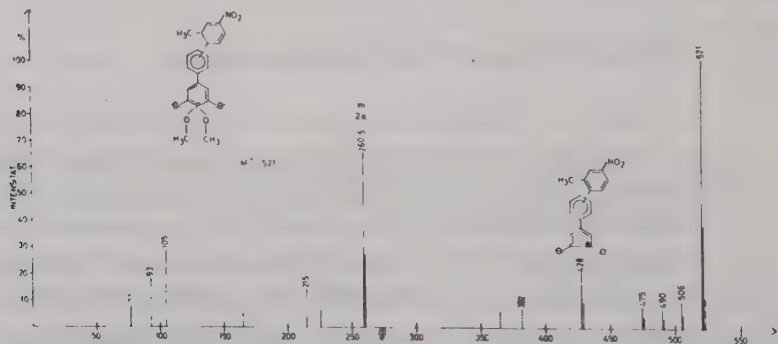


Abb. 27: Massenspektrum des Phosphorins **28**

MG 521

Das ionisierte Molekül von 28 zeichnet sich durch hohe thermische Stabilität aus. Verlust eines Methylradikals führt zum Kation mit $m/e = 506$, weitere Abspaltung eines Methoxyradikals zum Radikalkation mit der Massenzahl 475. Verlust einer PO-Gruppe liefert das Kation mit $m/e = 428$, das schon von der Zerfallsreihe von Verbindung 23 bekannt ist. Das doppelt ionisierte Molekül erscheint bei der Massenzahl 260.5 .

I.3. UV- und IR-spektroskopische Daten

Das UV-Spektrum von 28 wurde in Cyclohexan aufgenommen.

Tabelle X

Verb.Nr.	$\lambda_{\max}$ nm	$\epsilon(10^4)$
	412	1.94
<u>28</u>	320 (s)	-
	278	2.36

Tabelle XI

Verb.Nr.	cm^{-1}	Fkt.
	1515, 1340	- NO ₂
<u>28</u>	1015	-P-O-C _{aliph.}

XIII. Zusammenfassung

Der Ausgangspunkt dieser Arbeit war die Beobachtung, daß 2.4.6-Triphenylphosphorin mit Aryldiazoniumsalzen in Gegenwart von Alkohol unter N_2 -Abspaltung zu 1-Alkoxy-1-aryl-2.4.6-triphenylphosphorinen reagiert. Durch Variation von λ^5 -Phosphorin, Alkohol und Diazoniumsalz wurden die verschiedensten 1-Alkoxy-1-aryl- λ^5 -phosphorine dargestellt.

Bei der Reaktion von 2.4.6-Triphenylphosphorin mit Methanol und 2-Methyl-4-nitro-benzoldiazonium-tetrafluoroborat konnte neben dem erwarteten 1-Alkoxy-1-aryl- λ^5 -phosphorin noch ein zweites Produkt in etwa 5 bis 10%-iger Ausbeute isoliert werden. Elementaranalyse und spektroskopische Daten ergaben ein 1-Alkoxy-1-aryl- λ^5 -phosphorin, bei dem der 4-Phenylring zusätzlich aryliert wurde. Die analoge Umsetzung wurde an 2.6-Di-tert.-butyl-4-phenylphosphorin durchgeführt. Auch hier wird in wenigen Prozent Ausbeute das zusätzlich arylierte λ^5 -Phosphorin gefunden. Die jeweils als Hauptprodukt anfallenden 1-Alkoxy-1-aryl- λ^5 -phosphorine reagieren erneut mit Diazoniumsalz unter Bildung der zusätzlich arylierten λ^5 -Phosphorine, so daß sie bei obiger Reaktion als Zwischenprodukte angesehen werden dürfen. Auch 1.1-Dialkoxy- λ^5 -phosphorin reagiert mit Diazoniumsalz unter Arylierung des 4-Phenylringes. Eine exakte Strukturbestimmung dieser Arylierungsprodukte war aus präparativen und spektroskopischen Ergebnissen nicht möglich.

In Dimethoxyäthan erhielt ich in Abwesenheit von Alkohol aus Triphenylphosphorin und Aryldiazonium-tetrafluoroborat unter N_2 -Abspaltung in überraschend glatter Reaktion 1-Fluor-1-aryl-2.4.6-triphenylphosphorine. Durch Analogumsetzung in Gegenwart von Thiol wurden neben 1-Fluor-1-aryl- λ^5 -phosphorin als weitere neue Verbindungsklasse die 1-Fluor-1-alkylmercapto-2.4.6-triphenylphosphorine erhalten.

Reaktion von 2.4.6-Triphenylphosphorin mit Benzoldiazoniumsulfat in wässrigem Medium führte zu 1-(1.2.4.6-Tetraphenyl-

phosphorinyl-(1)-oxy)-1.2.4.6-tetraphenylphosphorin, einer Verbindung, die sich durch hohe Reaktivität gegenüber Nucleophilen auszeichnet. Mit Alkohol reagiert das P-O-P-Produkt in Gegenwart von Protonen bzw. Oxoniumsalzen einmal unter Erhalt des Phosphorinringes zu den eingangs erwähnten 1-Alkoxy-1.2.4.6-tetraphenylphosphorinen, mit Phenol zu den entsprechenden 1-Aryloxy-1.2.4.6-tetraphenylphosphorinen. Die zweite Hälfte des Moleküls läßt sich als Phosphinoxid isolieren. Durch Alkylierung kann es ebenfalls in 1-Alkoxy-1.2.4.6-tetraphenylphosphorin überführt werden.

Mit Thiol reagiert das P-O-P-Produkt bei Säurezusatz nur zum Teil zum 1-Äthylmercapto-1.2.4.6-tetraphenylphosphorin, daneben bildet sich 1-Alkoxy-1.2.4.6-tetraphenylphosphorin. Wird auf Säurezusatz verzichtet und führt man die Reaktion statt dessen in Gegenwart von AlCl_3 durch, so entsteht ausschließlich das erwartete 1-Alkylmercapto- λ^5 -phosphorin.

Durch Umsetzung von λ^3 -Phosphorin mit Diazoniumsalz in Gegenwart von Amin konnte kein 1-Alkyl-amino-1-aryl- λ^5 -phosphorin dargestellt werden, da Amin und Diazoniumsalz bevorzugt zu Triazen reagiert.

Experimenteller Teil

Vorbemerkungen:

Schmelzpunkte (unkorrigiert) wurden mit einem Heizmikroskop der Firma C.Reichert, Wien bestimmt.

Verbrennungsanalysen wurden im mikroanalytischen Laboratorium von Dr.F.Pascher, Bonn und in der analytischen Abteilung des FB Chemie, Marburg ausgeführt.

Die verschiedenen Spektren wurden an folgenden Geräten aufgenommen:

^1H -NMR am Varian S 60 T

Die Daten sind als δ -Werte in ppm angegeben (TMS als innerer Standard).

^{31}P -NMR und ^{19}F -NMR am varian XL-100-15

Die Daten sind als δ -Werte in ppm bezogen auf 85% H_3PO_4 als externer bzw. CFCl_3 als interner Standard angegeben.

IR-Spektren am IR-8 und Perkin-Elmer 521

UV-Spektren am Cary 14 und Beckman DK 2

Die Spektren wurden ausschließlich in Cyclohexan aufgenommen.

Massenspektren am Atlas CH 4

Schichtchromatographie an Kieselgel

Zur Lösung der präparativen Trennprobleme hat sich die Schichtchromatographie bestens bewährt. Die Glasplatten wurden mit Kieselgel der Firma Merck beschichtet. Der im Kieselgel vorhandene Fluoreszenzindikator ließ unter der UV-Lampe die Fraktionen nach der Trennung auf der Platte deutlich sichtbar werden.

λ^3 -Phosphorine

Zur Darstellung der λ^3 -Phosphorine sei auf folgende Literaturstellen hingewiesen.

2.4.6-Triphenylphosphorin ⁴⁾

4-Methyl-2.6-diphenylphosphorin ¹⁴⁾

2.4.6-Tri-tert.-butylphosphorin ¹³⁾

4-Phenyl-2.6-di-tert.-butylphosphorin ³²⁾

4-p-Methoxyphenyl-2.6-di-tert.-butylphosphorin ³²⁾

λ^5 -Phosphorine

1.1-Dimethoxy-2.4.6-triphenylphosphorin ⁴⁾

Allgemeine Darstellung der 1-Alkoxy-1-aryl- λ^5 -phosphorine

Zu einer Lösung von 1 mMol λ^3 -Phosphorin und 1 mMol Alkohol in ca. 20 ml trockenem Benzol wurde die äquimolare Menge an festem Diazoniumsalz gegeben. Fast augenblicklich setzt Reaktion unter N_2 -Abspaltung ein. Aus der Reaktionslösung läßt sich mittels Schichtchromatographie an Kieselgel das entsprechende 1-Alkoxy-1-aryl- λ^5 -phosphorin isolieren. Als Laufmittel haben sich Benzol-Petroläthergemische bewährt. Umkristallisation der λ^5 -Phosphorine gelingt fast immer mit Methanol bzw. Äthanol. In einigen Fällen erwies sich Acetonitril als günstiger.

3.1. 1-Methoxy-1,2,4,6-tetraphenylphosphorin 1

324 mg (1 mMol) 2,4,6-Triphenylphosphorin, 32 mg (1 mMol) Methanol, 192 mg (1 mMol) Benzoldiazonium-tetrafluoroborat , 20 ml Benzol.

Aus CH_3OH umkristallisiert.

Ausbeute: 203 mg = 47% d.Th.

Fp: 135°C $\text{C}_{30}\text{H}_{25}\text{OP}$ 432

Ber: C 83,30 H 5,83

Gef: C 83,05 H 5,90

$^1\text{H-NMR}$: (d) 8,03 ppm (2H; $\text{H}_{3,5}$; $J_{\text{P-H}} = 30 \text{ Hz}$)
(d_6 -Benzol) (m) 6.8-7.5 ppm (20H; $\text{H}_{\text{aromat.}}$)
(d) 3.41 ppm (3H; $-\text{OCH}_3$; $J_{\text{P-OCH}_3} = 13 \text{ Hz}$)

3.2. 1-Äthoxy-1,2,4,6-tetraphenylphosphorin 2

324 mg (1 mMol) 2,4,6-Triphenylphosphorin, 44 mg (1 mMol) Äthanol, 192 mg (1 mMol) Benzoldiazonium-tetrafluoroborat, 20 ml Benzol.

Aus Methanol umkristallisiert.

Ausbeute: 214 mg = 48% d.Th.

Fp: $126-127^\circ\text{C}$ $\text{C}_{31}\text{H}_{27}\text{OP}$ 446

Ber: C 79,83 H 5,79

Gef: C 79,76 H 5,83

$^1\text{H-NMR}$: (d) 8.12 ppm (2 H; $\text{H}_{3,5}$; $J_{\text{P-H}} = 31 \text{ Hz}$)
(d_6 -Benzol) (m) 6.7-7.6 ppm (20 H; $\text{H}_{\text{aromat.}}$)
(o) 3,5 ppm (2H; $-\text{OCH}_2$; $J_{\text{P-OCH}_2} = 9 \text{ Hz}$; $J_{\text{H-H}} = 7$)
(t) 1.02 ppm (3 H; $-\text{CH}_3$; $J_{\text{H-H}} = 7 \text{ Hz}$)

3.3 1-Propoxy-1.2.4.6-tetraphenylphosphorin 3

324 mg (1 mMol) 2.4.6-Triphenylphosphorin , 60 mg (1 mMol)
n-Propanol, 192 mg (1 mMol) Benzoldiazonium-tetrafluoroborat,
20 ml Benzol.

Aus CH_3OH umkristallisiert.

Ausbeute: 244 mg = 53% d.Th.

Fp: 123-124°C $\text{C}_{32}\text{H}_{29}\text{OP}$ 460

Ber: C 83,46 H 6,34

Gef: C 83,51 H 6,31

$^1\text{H-NMR}$: (d) 8,22 ppm (2 H; $\text{H}_{3,5}$; $\text{J}_{\text{P-H}} = 30 \text{ Hz}$)
(d₆-Benzol) (m) 6.7-7.8 ppm (20 H; $\text{H}_{\text{aromat.}}$)
(sext) 3.50 ppm (2 H; $-\text{OCH}_2-$; $\text{J}_{\text{P-OCH}_2} = 9 \text{ Hz}$;
 $\text{J}_{\text{H-H}} = 6 \text{ Hz}$)
(m) 1.50 ppm (2 H ; $-\text{CH}_2-$;)
(t) 0.75 ppm (3 H; $-\text{CH}_3$; $\text{J}_{\text{H-H}} = 6 \text{ Hz}$)

3.4. 1-Isopropoxy-1.2.4.6-tetraphenylphosphorin 4

324 mg (1 mMol) 2.4.6-Triphenylphosphorin, 60 mg (1 mMol)
Isopropanol, 202 mg (1mMol) Benzoldiazonium-sulfat,
20 ml Benzol.

Aus CH_3OH umkristallisiert.

Ausbeute: 184 mg = 40% d.Th.

Fp: 158-160°C $\text{C}_{32}\text{H}_{29}\text{OP}$ 460

Ber: C 83,46 H 6,34

Gef: C 83,31 H 6,30

$^1\text{H-NMR}$: (d) 8.08 ppm (2 H; $\text{H}_{3,5}$; $\text{J}_{\text{P-H}} = 30 \text{ Hz}$)
(d₆-Benzol) (m) 6.5-7.6 ppm (20 H; $\text{H}_{\text{aromat.}}$)
(m) 4.17 ppm (1 H; $-\text{OCH}-$; $\text{J}_{\text{P-OCH}} = 11 \text{ Hz}$;
 $\text{J}_{\text{H-H}} = 6 \text{ Hz}$)
(d) 1.04 ppm (6 H; $2-\text{CH}_3$; $\text{J}_{\text{H-H}} = 6 \text{ Hz}$)

3.5. 1-Methoxy-1-(p-tolyl)-2.4.6-triphenylphosphorin 5

324 mg (1 mMol) 2.4.6-Triphenylphosphorin, 32 mg (1 mMol)
Methanol, 206 mg (1 mMol) p-Toluoldiazonium-tetrafluoroborat,
20 ml Benzol.

Aus relativ viel Methanol umkristallisiert.

Ausbeute: 134 mg = 33% d.Th.

Fp: 121-123°C $C_{31}H_{27}OP$ 446

Ber: C 83,38 H 6,09

Gef: C 83,06 H 6,13

1H -NMR : (d) 8.1 ppm (2 H; $H_{3,5}$; $J_{P-H} = 30$ Hz)
(d₆-Benzol) (m) 7.9-8.8 ppm (19 H; $H_{aromat.}$)
(d) 3.13 ppm (3H; $-OCH_3$; $J_{P-OCH_3} = 13$ Hz)
(s) 1.64 ppm (3 H; $-CH_3$)

3.6. 1-Methoxy-1-(p-methoxyphenyl)-2.4.6-triphenylphosphorin 6

324 mg (1 mMol) 2.4.6-Triphenylphosphorin, 32 mg (1 mMol)
Methanol, 223 mg (1 mMol) p-Methoxy-benzoldiazonium-tetrafluoro-
borat, 20 ml Benzol.

Aus Äthanol umkristallisiert.

Ausbeute: 270 mg = 59 % d.Th.

Fp: 147-149°C $C_{31}H_{27}O_2P$ 462

Ber: C 80,49 H 5,88

Gef: C 80,58 H 5,94

1H -NMR : (d) 8.22 ppm (2 H; $H_{3,5}$; $J_{P-H} = 30$ Hz)
(d₆-Benzol) (m) 6.4-7.7 ppm (19 H; $H_{aromat.}$)
(d) 3.2 ppm (3 H; $-O-CH_3$; $J_{P-OCH_3} = 13$ Hz)
(s) 2.9 ppm (3 H; $-O-CH_3$)

3.7. 1-Methoxy-1-(p-chlorphenyl)-2.4.6-triphenylphosphorin 7

324 mg (1 mMol) 2.4.6-Triphenylphosphorin, 30 mg (1 mMol) Methanol, 227 mg (1 mMol) p-Chlor-benzoldiazonium-tetrafluoroborat, 20 ml Benzol.

Aus Äthanol umkristallisiert.

Ausbeute: 335 mg = 72 % d.Th.

Fp: 159-161°C C₃₀H₂₄ClOP 466

Ber: C 77.25 H 5.15

Gef: C 77.18 H 5.19

¹H-NMR : (d) 7.98 ppm (2H; H_{3.5}; J_{P-H} = 30 Hz)
(d₆-Benzol) (m) 6.5-7.58 ppm (19 H; H_{aromat.})
(d) 3.02 ppm (3 H; -O-CH₃; J_{P-OCH₃} = 13 Hz)

3.8. 1-Äthoxy-1-(p-chlorphenyl)-2.4.6-triphenylphosphorin 8

324 mg (1 mMol) 2.4.6-Triphenylphosphorin; 44 mg Äthanol, 227 mg (1 mMol) p-Chlor-benzoldiazonium-tetrafluoroborat, 20 ml Benzol.

Aus Methanol umkristallisiert.

Ausbeute: 307 mg = 64% d.Th.

Fp: 149-151°C C₃₁H₂₆ClOP 480

Ber: C 77.40 H 5.42

Gef: C 77.46 H 5.45

¹H-NMR : (d) 8.12 ppm (2H; H_{3.5}; J_{P-H} = 32 Hz)
(d₆-Benzol) (m) 6.7-7.7 ppm (19 H; H_{aromat.})
(o) 3.52 ppm (2 H; -O-CH₂-; J_{P-O-CH₂} = 8 Hz;
J_{H-H} = 6.5 Hz)
(t) 1.01 ppm (3 H; -CH₃; J_{H-H} = 6.5 Hz)

3.9. 1-Cyclohexoxy-1-(p-methoxyphenyl)-2.4.6-triphenylphosphorin 9

324 mg (1 mMol) 2.4.6-Triphenylphosphorin, 100 mg (1 mMol)
Cyclohexanol, 223 mg (1 mMol) p-Methoxy-benzoldiazonium-tetra-
fluoroborat, 20 ml Benzol.

Aus Methanol umkristallisiert.

Ausbeute: mg = 24% d.Th.

Fp: 171-172°C $C_{36}H_{35}O_2P$ 530

Ber: C 81.48 H 6.65

Gef: C 81.36 H 6.59

1H -NMR : (d) 8.14 ppm (2 H; $H_{3,5}$; $J_{P-H} = 30$ Hz)
(d₆-Benzol) (m) 6.3-7.8 ppm (19 H; $H_{aromat.}$)
(m) 3.97 (1H; -O-C-H)
(s) 2.9 ppm (3 H; -O-CH₃)
(m) 0,9-1,9 ppm (10 H; C_6H_{10})

3.10 1-Methoxy-1-(p-nitrophenyl)-2.4.6-triphenylphosphorin 10

324 mg (1 mMol) 2.4.6-Triphenylphosphorin, 32 mg (1 mMol)
Methanol, 237 mg (1 mMol) p-Nitro-benzoldiazonium-tetrafluor-
borat, 20 ml Benzol.

Aus Acetonitril umkristallisiert.

Ausbeute: 276 mg = 58 % d.Th.

Fp: 191-193°C $C_{30}H_{24}O_3NP$ 477

Ber: C 75.47 H 5.03 N 2.93

Gef: C 75.38 H 5.05 N 2.87

1H -NMR : (d) 8.07 ppm (2H; $H_{3,5}$; $J_{P-H} = 32$ Hz)
(d₆-Benzol) (m) 6.8-7.6 ppm (19 H; $H_{aromat.}$)
(d) 3. ppm (3H; -O-CH₃; $J_{P-OCH_3} = 14$ Hz)

3.11. 1-Methoxy-1-(2-methyl-4-nitrophenyl)-2.4.6-tri-tert.-butylphosphorin 13

264 mg (1 mMol) 2.4.6-Tri-tert.-butylphosphorin, 32 mg (1 mMol) Methanol, 251 mg (1mMol) 2-Methyl-4-nitro-benzol-diazonium-tetrafluoroborat, 20 ml Benzol. Es wird im Eiswasserbad gearbeitet.

Laufmittel: Acet./Meth./PÄ 1:1:4

Aus Methanol umkristallisiert.

Ausbeute: 212 mg = 49 % d.Th.

Fp: 125°C $C_{25}H_{38}O_3NP$ 431

Ber: C 69.61 H 8.82 N 3.24

Gef: C 69.53 H 8.77 N 3.19

1H -NMR : (d) 7.48 ppm (2H; $H_{3,5}$; $J_{P-H} = 35$ Hz)
(d₆-Benzol) (m) 7.6-8.1 ppm (3H; $H_{aromat.}$)
(d) 3.04 ppm (3 H; -O-CH₃; $J_{P-OCH_3} = 14$ Hz)
(s) 1.78 ppm (3 H; -CH₃)
(s) 1.38 ppm (9 H; -C(CH₃)₃)
(s) 1.08 ppm (18 H; 2-C(CH₃)₃)

3.12. 1-Methoxy-1.4-diphenyl-2.6-di-tert.-butylphosphorin 14

284 mg (1 mMol) 4-Phenyl-2.6-di-tert.-butylphosphorin, 32 mg (1 mMol) Methanol, 192 mg (1 mMol) Benzoldiazonium-tetrafluoroborat, 20 ml Benzol.

Aus Methanol umkristallisiert.

Ausbeute: 142 mg = 36% d.Th.

Fp: 137-139°C $C_{26}H_{35}OP$ 392

Ber: C 79.59 H 8.42

Gef: C 79.43 H 8.36

$^1\text{H-NMR}$: (d) 8.0 ppm (2 H; $\text{H}_{3,5}$; $J_{\text{P-H}} = 32 \text{ Hz}$)
 ($\text{d}_6\text{-Benzol}$) (m) 7.1-7.7 ppm (10 H; $\text{H}_{\text{aromat.}}$)
 (d) 3.03 ppm (3 H; $-\text{OCH}_3$; $J_{\text{P-OCH}_3} = 13 \text{ Hz}$)
 (s) 1.12 ppm (18 H; 2 $-\text{C}(\text{CH}_3)_3$)

3.13. 1-Methoxy-1-(p-tolyl)-4-methyl-2,6-diphenylphosphorin 15

262 mg (1 mmol) 4-Methyl-2,6-diphenylphosphorin, 32 mg (1 mmol) Methanol, 206 mg (1 mmol) p-Toluoldiazonium-tetrafluoroborat, 20 ml Benzol.

Produkt zersetzt sich sehr schnell an Kieselgel.

Aus Methanol umkristallisiert.

Ausbeute: 93 mg = 24 % d.Th.

Fp: 134-136°C $\text{C}_{26}\text{H}_{25}\text{OP}$ 384

Ber: C 81.22 H 6.55

Gef: C 80.83 H 6.48

$^1\text{H-NMR}$: (s) 7.9 ppm (1 H; $\text{H}_{3,5}$)
 ($\text{d}_6\text{-Benzol}$) (m) 6.5-7.7 ppm (14 H; $\text{H}_{\text{aromat.}}$; 1 H; $\text{H}_{3,5}$)
 (d) 3.17 ppm (3 H; $-\text{OCH}_3$; $J_{\text{P-OCH}_3} = 13 \text{ Hz}$)
 (s) 2.36 ppm (3 H; $-\text{CH}_3$)
 (s) 1.67 ppm (3 H; $-\text{CH}_3$)

4. Allgemeine Darstellung der 1-Fluor-1-aryl-2,4,6-triphenylphosphorine

Zu einer Lösung von 1 mmol 2,4,6-Triphenylphosphorin in ca. 20 ml trockenem Dimethoxyäthan wurde die äquimolare Menge festes

Aryldiazonium-tetrafluoroborat gegeben. Fast augenblicklich setzt die Reaktion unter N_2 -Entwicklung ein. Das 1-Fluor-1-aryl-2,4,6-triphenylphosphorin kann aus der Reaktionslösung durch Schichtchromatographie an Kieselgel isoliert werden.

Als Laufmittel dienen Benzol - Petroläthergemische. Einige λ^5 -Phosphorine lassen sich aus Methanol, andere aus Acetonitril umkristallisieren.

1. 1-Fluor-1-(p-tolyl)-2.4.6-triphenylphosphorin 16

324 mg (1 mMol) 2.4.6-Triphenylphosphorin, 206 mg (1 mMol) p-Toluoldiazonium-tetrafluoroborat, 20 ml Dimethoxyäthan.
Aus Methanol umkristallisiert.

Ausbeute: 178 mg = 41% d.Th.

Fp: 130 - 132°C $C_{30}H_{24}FP$ 434

Ber: C 83.02 H 5.57

Gef: C 82.60 H 5.57

1H -NMR : (quart.) 8.01 ppm (2H; $H_{3.5}$; $J_{P-H} = 33$ Hz;
(d_6 -Benzol) $J_{F-H} = 6$ Hz
(m) 6.4-7.6 ppm (19 H; $H_{aromat.}$)
(s) 1.6 ppm (3 H; - CH_3)

2. 1-Fluor-1-(2-methyl-4-nitrophenyl)-2.4.6-triphenylphosphorin 17

324 mg (1 mMol) 2.4.6-Triphenylphosphorin, 251 mg (1 mMol) 2-Methyl-4-nitro-benzoldiazonium-tetrafluoroborat, 20 ml Dimethoxyäthan.

Aus Acetonitril umkristallisiert.

Ausbeute: 220 mg = 46 % d.Th.

Fp: 221-223°C $C_{30}H_{23}FNO_2P$ 479

Ber: C 75.15 H 4.25 N 2.93

Gef: C 74.85 H 4.82 N 3.03

1H -NMR : (quart.) 7.78 ppm (2 H; $H_{3.5}$; $J_{P-H} = 33$ Hz;
(d_6 -Benzol) $J_{F-H} = 6$ Hz)
(m) 6.7-7.8 ppm (18 H; $H_{aromat.}$)
(s) 1.6 ppm (3 H; - CH_3)

5. 1-Fluor-1-äthylmercapto-2.4.6-triphenylphosphorin 18

Zu einer eisgekühlten Lösung v. 324 mg (1 mMol) 2.4.6-Triphenylphosphorin und 75 mg (1.2 mMol) Äthanthiol in 20 ml trocknem Dimethoxyäthan werden 251 mg (1 mMol) festes 2-Methyl-4-nitro-benzoldiazonium-tetrafluoroborat gegeben.

Unter N₂-Entwicklung setzt die Reaktion ein. Aus der rot-braunen Reaktionslösung läßt sich durch Schichtchromatographie an Kieselgel (Benzol:Petroläther 1:1) das 1-Fluor-1-äthylmercapto-λ⁵-phosphorin isolieren. Daneben fällt noch 17 nach Umkristallisation aus Acetonitril in 40% Ausbeute an.

18 wird aus Methanol umkristallisiert.

Ausbeute: 85 mg = 21% d.Th.

Fp: 93-95°C C₂₅H₂₂FSP 404

Ber: C 74.24 H 5.48

Gef: C 74.24 H 5.53

¹H-NMR : (quart) 7.93 ppm (2 H; H_{3,5}; J_{P-H} = 38 Hz;
(d₆-Benzol) J_{F-H} = 6 Hz)
(m) 7.0-7.6 ppm (15 H; H_{aromat.})
(o) 1.98 ppm (2 H; -S-CH₂-; J_{P-S-CH₂} = 10 Hz;
J_{H-H} = 7 Hz)
(sext.) 0.4 ppm (3 H; -CH₃; J_{H-H} = 7 Hz;
J_{P-C-CH₃} = 1.5 Hz)

6. 1-(1.2.4.6-Tetraphenylphosphorinyl-(1)-oxy)-1.2.4.6-tetraphenylphosphorin 19

324 mg (1mMol) 2.4.6-Triphenylphosphorin werden in einem Gemisch aus 3 ml Benzol und 15 ml Essigester gelöst. Im Eisbad wird unter Rühren eine ebenfalls gekühlte Lösung von 202 mg (1 mMol) Benzoldiazoniumsulfat in 10 ml H₂O zugetropft. Bei portionsweiser Zugabe von Aceton tritt langsam Phasenver-

mischung ein. Die Lösung färbt sich gelb und die Reaktion setzt unter N_2 -Entwicklung ein. Es wird noch weiter solange Aceton zugesetzt, bis nach einiger Zeit beim Rühren ein gelbes Festprodukt ausfällt. Man rührt noch etwa 15 min. weiter, dann wird das Festprodukt abgesaugt und mit wenig eiskaltem Aceton gewaschen. 19 wird mit wenig Benzol aufgenommen und mit Methanol im Kühlschrank auskristallisieren lassen.

Ausbeute: 290 mg = 70% d.Th.

Fp: ab $116^{\circ}C$ Zers. $C_{58}H_{44}OP$ 818

Ber: C 85.08 H 5.29

Gef: C 84.21 H 5.18

1H -NMR : (d) 7.74 ppm (2 H; $H_{3,5}$; $J_{P-H} = 32$ Hz)
(d_6 -Benzol) (m) 6.7-7.7 ppm (35 H; $H_{aromat.}$)

7. Darstellung des 1-Methoxy-1,2.4.6-tetraphenylphosphorins 1 aus 19 durch Umsetzung mit Methanol in Gegenwart von Essigsäure

273 mg ($1/3$ mmol) 19 löst man in 10 ml Benzol, fügt 2 ml Methanol zu, versetzt mit einigen Tropfen Eisessig und rührt bei Zimmertemperatur. Die ehemals gelbe Lösung ist nach erfolgter Umsetzung orange fluoreszierend. Die Trennung der erwarteten Verbindungen 1 und 20 erfolgt an Kieselgel über Dünnschichtplatten mit Aceton:Petroläther 2:3. Das orangegelbe gut kristallisierende 1-Methoxy-1,2.4.6-tetraphenylphosphorin 1 kann aus Methanol oder Äthanol umkristallisiert werden. Das Phosphinoxid 20 hingegen, man eluiert mit Essigester vom Kieselgel, konnte nicht zur Kristallisation gebracht werden. Man destilliert das Lösungsmittel ab und trocknet den Rückstand im Ölpumpenvakuum. Das Phosphinoxid fällt nun als amorphes Pulver an und läßt sich gut handhaben.

Wird auf 20 verzichtet, so läßt sich 1 durch säulenchromatographische Trennung an Kieselgel erhalten.

Ausbeute: 128 mg = 89% d.Th.

7.1. Darstellung des 1-(2.4.6-Trimethylphenoxy)-1.2.4.6-tetraphenylphosphorin 21 aus 19 durch Umsetzung mit Trimethylphenol

205 mg (1/4 mMol) 19 werden in 10 ml Benzol gelöst und mit 102 mg (3/4 mMol) 2.4.6-Trimethylphenol umgesetzt. Man rührt bei Zimmertemperatur. 21 bildet sich langsam als gelbe, fluoreszierende Verbindung. Man trennt 21 säulenchromatographisch (Kieselgel) ab und fällt aus Benzol/Methanol um.

Ausbeute: 115 mg = 86% d.Th.

Fp: 213-215°C $C_{38}H_{33}OP$ 536

Ber: C 85.04 H 6.20

Gef: C 84.70 H 6.13

1H -NMR : (d) 7.9 ppm (2 H; $H_{3,5}$; $J_{P-H} = 32$ Hz)
(d₆-Benzol) (m) 6.5-7.4 ppm (22 H; $H_{aromat.}$)
(s) 2.1 ppm (3 H; $-CH_3$)
(s) 1.9 ppm (6 H; 2 $-CH_3$)

7.2. Bildung des 1-Methoxy-1 und 1-Äthoxy-1.2.4.6-tetraphenylphosphorin 2 aus 19 durch Umsetzung mit Methanol in Gegenwart von Triäthylloxonium-tetrafluoroborat

409 mg (1/2 mMol) 19 löst man in einem Gemisch von 40 ml Benzol und 5 ml Acetonitril, fügt 190 mg (1 mMol) Triäthylloxonium-tetrafluoroborat hinzu und versetzt mit 1 mMol Methanol. Man rührt bei Zimmertemperatur ca. 15 min. Die orange fluoreszierenden λ^5 -Phosphorine 1 und 2 werden nach Schichtchromatographie an Kieselgel (Aceton:Petroläther 2:3) gemeinsam abgetrennt.

Ausbeute 1 und 2 : 320 mg. Nach ^1H -NMR-spektroskopischer Untersuchung bilden sich das 1-Methoxy- und 1-Äthoxy- λ^5 -phosphorin im Verhältnis ca. 2:1.

3. Darstellung des 1-Äthylmercapto-1.2.4.6-tetraphenylphosphorins 22 aus 19 durch Umsetzung mit Äthanthiol in Gegenwart von AlCl_3

Eine benzolische Lösung von 409 mg (1/2 mMol) 19 wird mit der doppelten Menge an AlCl_3 versetzt. Es bildet sich eine tintenblaue Lösung mit einem gallertartigen blauen Niederschlag. Nach Zugabe eines dreifachen Überschusses an Äthanthiol wird 15 h bei Zimmertemperatur gerührt. Die nunmehr rote Lösung wurde mit 50 ml 1 n H_2SO_4 ausgeschüttelt, anschließend mit NaHCO_3 -Lösung neutral gewaschen. Die orangefarbene organische Phase wird abgetrennt und über Na_2SO_4 getrocknet. Nach Schichtchromatographie an Kieselgel (Aceton:Petroläther 1:2) erhält man das orangefarbene λ^5 -Phosphorin. Es wird aus Benzol/Methanol umgefällt.

Ausbeute: 122 mg = 53% d.Th.

Fp: 82-84°C

^1H -NMR : (d) 8.0 ppm (2 H; $\text{H}_{3,5}$; $J_{\text{P-H}} = 32 \text{ Hz}$)
(d_6 -Benzol) (m) 6.7-7.9 ppm (20 H; $\text{H}_{\text{aromat.}}$)
(o) 2.61 ppm (2 H; $-\text{S}-\text{CH}_2-$; $J_{\text{P-S-CH}_2-} = 12 \text{ Hz}$;
 $J_{\text{H-H}} = 7 \text{ Hz}$)
(t) 1.12 ppm (3 H; $-\text{CH}_3$; $J_{\text{H-H}} = 7 \text{ Hz}$)

4. Alkylierung von 1-Oxo-1.2.4.6-tetraphenyl-phosphacyclohexadien-(1.4) 20

208 mg (1/2 mMol) Phosphinoxid 20 werden in 20 ml Benzol und 5 ml Acetonitril gelöst. Man versetzt mit 1/2 mMol N-N-Diisopropyläthylamin, fügt 1/2 mMol Triäthylloxonium-tetrafluoroborat zu und rührt 1/2 h bei Zimmertemperatur. Es wird über Dünn-

schichtplatten (Kieselgel, Aceton : Petroläther 2:3) getrennt.
Das 1-Äthoxy-1.2.4.6-tetraphenylphosphorin 2 kann aus Methanol
umkristallisiert werden.

Ausbeute: 103 mg = 46 % d.Th.

Fp: 126-127°C

8. Allgemeine Darstellung der 1-Alkoxy-1-(2-methyl-4-nitrophenyl)-
 λ^5 -phosphorine und der am 4-Phenylring zusätzlich arylierten
 λ^5 -Phosphorine

Eine benzolische Lösung von 1 mMol λ^5 -Phosphorin und 1 mMol
Alkohol wird mit der äquimolaren Menge an festem Diazoniumsalz
versetzt. Unter N_2 -Abspaltung setzt die Reaktion ein. Man rührt
noch 1/4 h bei Zimmertemperatur und chromatographiert anschlie-
ßend an Kieselgel. Benzol-Petroläther- oder Aceton-Petroläther-
gemische haben sich als Laufmittel bewährt. Umkristallisation
der λ^5 -Phosphorine gelingt aus Acetonitril, manchmal aus
Äthanol.

8.1. 1-Methoxy-1-(2-methyl-4-nitrophenyl)-2.4.6-triphenylphosphorin
11 und 23 .

648 mg (2 mMol) 2.4.6-Triphenylphosphorin, 64 mg (2 mMol)
Methanol, 502 mg (2 mMol) 2-Methyl-4-nitro-benzoldiazonium-
tetrafluoroborat, 40 ml Benzol.

11 umkristallisiert aus Acetonitril.

Ausbeute: 605 mg = 70% d.Th.

Fp: 203-205°C $C_{31}H_{26}O_3NP$ 491

Ber: C 75.84 H 5.33 N 2.86

Gef: C 75.86 H 5.27 N 2.78

$^1\text{H-NMR}$: (d) 8.03 ppm (2 H; $\text{H}_{3,5}$; $J_{\text{P-H}} = 32 \text{ Hz}$)
 (d_6 -Benzol) (m) 6.8-7.6 ppm (18 H; $\text{H}_{\text{aromat.}}$)
 (d) 3.15 ppm (3 H; $-\text{OCH}_3$; $J_{\text{P-OCH}_3} = 14 \text{ Hz}$)
 (s) 1.78 ppm (3 H; $-\text{CH}_3$)

23 umkristallisiert aus Acetonitril.

Ausbeute: 120 mg = 9.7% d.Th.

Fp: 249-251°C $\text{C}_{38}\text{H}_{31}\text{O}_5\text{N}_2\text{P}$ 626

Ber: C 72.84 H 4.95 N 4.47

Gef: C 72.55 H 4.99 N 4.39

$^1\text{H-NMR}$: (d) 7.93 ppm (2 H; $\text{H}_{3,5}$; $J_{\text{P-H}} = 32 \text{ Hz}$)
 (d_6 -Benzol) (m) 6.8-7.8 ppm (20 H; $\text{H}_{\text{aromat.}}$)
 (d) 3.12 ppm (3 H; $-\text{OCH}_3$; $J_{\text{P-OCH}_3} = 14 \text{ Hz}$)
 (s) 2.01 ppm (3 H; $-\text{CH}_3$)
 (s) 1.78 ppm (3 H; $-\text{CH}_3$)

8.2. 1-Äthoxy-1-(2-methyl-4-nitrophenyl)-2.4.6-triphenylphosphorin 12

324 mg (1 mMol) 2.4.6-Triphenylphosphorin, 44 mg (1 mMol) Äthanol,
 251 mg (1 mMol) 2-Methyl-4-nitro-benzoldiazonium-tetrafluoro-
 borat, 20 ml Benzol.

Aus Acetonitril umkristallisiert.

Ausbeute: 227 mg = 45% d.Th.

Fp: 198-200°C $\text{C}_{32}\text{H}_{28}\text{O}_3\text{NP}$ 505

Ber: C 76.04 H 5.54 N 2.77

Gef: C 75.93 H 5.50 N 2.71

$^1\text{H-NMR}$: (d) 8.09 ppm (2 H; $\text{H}_{3,5}$; $J_{\text{P-H}} = 32 \text{ Hz}$)
 (d_6 -Benzol) (m) 7.0-7.8 ppm (18 H; $\text{H}_{\text{aromat.}}$)
 (o) 3.56 ppm (2 H; $-\text{O-CH}_2-$; $J_{\text{P-O-CH}_2} = 9 \text{ Hz}$;
 $J_{\text{H-H}} = 7 \text{ Hz}$)
 (s) 1.80 ppm (3 H; $-\text{CH}_3$)
 (t) 1.04 ppm (3H; $-\text{CH}_3$; $J_{\text{H-H}} = 7 \text{ Hz}$)

8.3. 1-Methoxy-1-(2-methyl-4-nitrophenyl)-4-phenyl-2.6-di-tert.-butylphosphorin 24 und 25

568 mg (2mMol) 4-Phenyl-2.6-di-tert.-butylphosphorin,
64 mg (2 mMol) Methanol, 502 mg (2 mMol) 2-Methyl-4-nitro-
benzoldiazonium-tetrafluoroborat, 40 ml Benzol.

24 aus Acetonitril umkristallisiert.

Ausbeute: 356 mg = 38% d.Th.

Fp: 190-192°C $C_{27}H_{34}O_3NP$ 451

Ber: C 71,84 H 7.54 N 3.10

Gef: C 71.71 H 7.56 N 3.01

1H -NMR : (d) 7,8 ppm (2H; $H_{3.5}$; $J_{P-H} = 34$ Hz)
(d₆-Benzol) (m) 7.1-7.9 ppm (8H; $H_{aromat.}$)
(d) 3.04 ppm (3 H; $-OCH_3$; $J_{P-OCH_3} = 14$ Hz)
(s) 1.8 ppm (3 H; $-CH_3$)
(s) 1.03 ppm (18 H; 2 $-C(CH_3)_3$)

25 aus Acetonitril umkristallisiert.

Ausbeute: 29 mg = 2,5% d.Th.

Fp: 273-275°C $C_{34}H_{39}O_5N_2P$ 586

Ber: C 69.61 H 6.69 N 4.77

Gef: C 69.73 H 6.56 N 4.69

1H -NMR : (d) 7,9 ppm (2H; $H_{3.5}$; $J_{P-H} = 33$ Hz)
(d₆-Benzol) (m) 7.1-7.9 ppm (10 H; $H_{aromat.}$)
(d) 3.15 ppm (3 H; $-OCH_3$; $J_{P-OCH_3} = 13$ Hz)
(s) 2.15 ppm (3H; $-CH_3$)
(s) 1.94 ppm (3 H; $-CH_3$)
(s) 1.2 ppm (18 H; 2 $-C(CH_3)_3$)

8.4. 1-Methoxy-1-(2-methyl-4-nitrophenyl)-4-p-methoxyphenyl-2,6-di-tert.-butylphosphorin 26 und 27 und 25

314 mg (1 mMol) 4-p-Methoxyphenyl-2,6-di-tert.-butylphosphorin,
32 mg (1 mMol) Methanol, 251 mg (1 mMol) 2-Methyl-4-nitro-
benzoldiazonium-tetrafluoroborat, 20 ml Benzol.

Die eisgekühlte Lösung des Phosphorins wird portionsweise mit
Diazoniumsalz versetzt.

(Laufmittel: Aceton: Petroläther 1:3)

26 wird aus Acetonitril umkristallisiert.

Ausbeute: 139 mg = 29% d.Th.

Fp: 203-204°C $C_{28}H_{36}O_4NP$ 481

Ber: C 69.83 H 7.54 N 2.91

Gef: C 70.07 H 7.43 N 2.86

1H -NMR: (d) 7.7 ppm (2 H; $H_{3.5}$; $J_{P-H} = 33$ Hz
(m) 7.0-7.9 ppm (7H ; $H_{\text{aromat.}}$)
(s) 3.6 ppm (3 H; $-OCH_3$)
(d) 3.2 ppm (3 H; $-OCH_3$; $J_{P-OCH_3} = 14$ Hz)
(s) 1.98 ppm (3 H; $-CH_3$)
(s) 1.23 ppm (18; 2 $-C(CH_3)_3$)

27 wird aus Methanol umkristallisiert.

Ausbeute: 32 mg = 5.2% d.Th.

Fp: 178-180°C $C_{35}H_{41}O_6N_2P$ 616

Ber: C 68.17 H 6.69 N 4.54

Gef: C 67.28 H 6.73 N 4.53

1H -NMR : (m) 6.7-7.9 ppm (10 H; $H_{\text{aromat.}}$; + 2 H; $H_{3.5}$)
(d_6 -Benzol) (s) 3.45 ppm (3 H; $-OCH_3$)
(s) 2.9 ppm (3 H; $-OCH_3$; $J_{P-OCH_3} = 14$ Hz)
(s) 1.9 ppm (3 H; $-CH_3$)
(s) 1.9 ppm (3 H; $-CH_3$)
(s) 0.83 ppm (18 H; 2 $-C(CH_3)_3$)

25 wird aus Acetonitril umkristallisiert.

Ausbeute: 14 mg = 2.4% d.Th.

9. Arylierung des 1-Methoxy-1-(2-methyl-4-nitrophenyl)-
2.4.6-triphenylphosphorins 11

1 mMol (491 mg) 11 werden in 30 ml Benzol und 1 ml Methanol gelöst. Portionsweise wird unter Rühren die doppelt molare Menge an 2-Methyl-4-nitro-benzoldiazonium-tetrafluoroborat zugegeben und noch 1/2 h bei Zimmertemperatur weitergerührt. Man trennt dünn-schichtchromatographisch an Kieselgel (Benzol:Petroläther 1:1) und kristallisiert 23 aus Acetonitril um.

Ausbeute: 246 mg = 40% d.Th.

Fp: 249-251°C

9.1. Arylierung des 1.1-Dimethoxy-2.4.6-triphenylphosphorins

386 mg (1 mMol) 1.1-Dimethoxy-2.4.6-triphenylphosphorin wird in 20 ml Acetonitril und 10 ml Benzol gelöst. Unter Eiskühlung wird 2 mMol 2-Methyl-4-nitro-benzoldiazonium-tetrafluoroborat portionsweise zugegeben und 1/2 h bei Zimmertemperatur rühren gelassen. Nach zweimaliger dünn-schichtchromatographischer Trennung über Kieselgelplatten (Benzol:Petroläther 1:1) erhält man ein orangerotes Pulver, das erneut über Al₂O₃-Platte (Essigester:Petroläther 1:10) gegeben wird. 28 läßt sich so abtrennen; daneben fällt noch ein Produktgemisch an, das sich bislang nicht trennen ließ.

28 wurde aus Methanol umkristallisiert.

Ausbeute: 37 mg = 7.1% d.Th.

Fp: 168-171°C 521

Ber: C 73.69 H 5.40 N 2.69

Gef: C 72.89 H 5.35 N 2.61

$^1\text{H-NMR}$: (s) 7.7 ppm (1 H; $\text{H}_{3.5}$)
(d_6 -Benzol) (m) 6.8-7.9 ppm (17H; $\text{H}_{\text{aromat.}}$; + 1 H; $\text{H}_{3.5}$)
(d) 2.95 ppm (6 H; 2 $-\text{OCH}_3$; $J_{\text{P-OCH}_3} = 13 \text{ Hz}$)
(s) 1.76 ppm (3 H; $-\text{CH}_3$)

L i t e r a t u r v e r z e i c h n i s

- 1) G.Märkl, F.Lieb und A.Merz, Angew.Chem. 79, 59 (1967)
- 2) G.Märkl und A.Merz, Tetrahedron Letters 1969, 1231
- 3) G.Märkl, A.Merz und H.Rausch, Tetrahedron Letters 1971, 2989
- 4) W.Städe, Dissertation, Marburg 1968
- 5) K.Dimroth und W.Städe, Angew.Chem. 80, 966 (1968)
- 6) Ch.C.Price, T.Parasaran und T.Jakshminarayan, J.Amer.chem. Soc. 88, 1034 (1966)
- 7) A.Merz, Dissertation, Würzburg 1969
- 8) U.Schöler, Diplomarbeit, Marburg 1969
- 9) G.Märkl, F.Lieb und A.Merz, Angew.chem.Int.Ed.Engl.6, 87 (1967)
- 10) J.Deberitz, Diplomarbeit, Marburg 1969
- 11) J.Deberitz und H.Nöth, Chem.Ber. 103, 2541 (1970)
- 12) L.J.Bellamy, Ultrarotspektren und chem.Konstitution, Darmstadt 1966
- 13) W.Mach, Dissertation, Marburg 1968
- 14) W.Schäfer, Dissertation, Marburg 1972
- 15) Cotton, Wilkinson, Anorganische Chemie, Weinheim 1967
- 16) H.Kanter, Diplomarbeit, Marburg 1972
- 17) H.Kanter und K.Dimroth, Angew.Chem. 84, 1145 (1972)
- 18) R.Schmutzler, J.Chem.Soc., 4551 (1964)
- 19) G.Märkl und F.Lieb, Tetrahedron Letters 1968, 3611
- 20) G.Ottmann, A.Agahigian, H.Hooks, G.D.Vickers, W.Kober und R.Rutz, Inorg.Chem. 3, 753 (1964)
- 21) A.Hettche, Dissertation, Marburg 1971
- 22) A.W. Burgstrahler, H.Ziffer und U.Weiss, J.Amer.Chem.Soc. 83, 4660 (1961)
- 23) R.J.Gillespie, Angew.Chem. 79, 885 (1967)
- 24) H.Kanter, Dissertation, Marburg 1973
- 25) G.Hilgetag und H.Teichmann, Angew.Chem. 77, 1001 (1965)
H.Teichmann, M.Jathowski und G.Hilgetag, Angew.Chem. 79, 379 (1967)

- 26) K.Dimroth, N.Greif, W.Städe und F.W.Steuber, Angew.Chem. 79, 725 (1967)
- 27) H.Weber, unveröffentlicht
- 28) A.Schweig, W.Schäfer und K.Dimroth, Angew.Chem. 84, 636 (1972)
- 29) H.Weber, Diplomarbeit, Marburg 1971
- 30) E.Gould, Mechanism and Structure in Organic Chemistry, New York 1960
- 31) D.R.Augood und G.H.Williams, Chem.Revs. 57, 123 (1957)
- 32) N.Greif, Dissertation, Marburg 1967
- 33) A.Schweig und H.Oehling, Tetrahedron Letters 1970, 4941
- 34) H.Zollinger, Acc.Chem. Res. 6, 335 (1973)

Meinem verehrten Lehrer,

Herrn Professor Dr. Karl Dimroth,

unter dessen Leitung die vorliegende Arbeit
entstand, danke ich für sein Interesse,
seine Förderung und Unterstützung bei der
Durchführung dieser Arbeit und das mir
stets entgegengebrachte Wohlwollen.

Lebenslauf

Ortwin Schaffer, geboren am 4. Februar 1944 in Mährisch-Trübau (Sudetenland).

1950-1954 Besuch der Volksschule in Frankfurt am Main
1954-1963 Besuch des Jakob-Grimm-Gymnasiums in Rotenburg/F.
Abitur im Jahre 1963
Nov. 1963 Beginn des Chemiestudiums an der Philipps-Universität in Marburg
Mai 1966 Diplom-Chemiker -Vorprüfung in Marburg
Juli 1970 Diplom-Chemiker-Hauptprüfung an der Philipps-Universität; anschließend Diplomarbeit unter Anleitung von Herrn Professor Dr. K. Dimroth am Institut für organische Chemie.
Okt. 1971 Chemiediplom
Ab Nov. 1971 Doktorand; die vorliegende Arbeit entstand in der Zeit von Juni 1972 bis Dezember 1973 unter Leitung von Herrn Prof. Dr. K. Dimroth
Dez. 1970
bis wissenschaftliche Hilfskraft
Sept. 1972
seit Okt. wissenschaftlicher Angestellter
1972

Meine akademischen Lehrer waren die Herren
Professoren und Dozenten:

Aurich, Bär, Berndt, Dimroth, Kirmse, Kuhn, Klamburg, Mahr,
Müller, Russo, Nöth, Pfeil, Reichardt, Schäfer, Stork, Schweig,
Schmid, Schmidt, Serlig, Walcher, Zickendraht.

